



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RÔMULO SAMPAIO DA SILVA

ÁCIDO ADÍPICO EM CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

FORTALEZA

2026

RÔMULO SAMPAIO DA SILVA

ÁCIDO ADIPICO EM CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.

FORTALEZA
2026

RÔMULO SAMPAIO DA SILVA

ÁCIDO ADIPICO EM CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 01 / 04 / 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Profa. Dra. Gardênia de Sousa Pinheiro
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

À minha família, por sempre acreditar que, no fim,
tudo daria certo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ricardo e Antônia, por todo o apoio. É graças a vocês que hoje estou aqui.

Ao meu irmão, Robson, e às minhas irmãs, Katiane, Keitiane e Marília, que são partes importantes da minha vida.

Ao professor Dr. José Alves de Lima Júnior, meu orientador desde a graduação, por me guiar em todas as etapas da minha vida acadêmica. Sua orientação foi uma parte indispensável do meu desenvolvimento acadêmico, e serei sempre grato por isso.

Ao Hugo e à Bárbara, amigos que fiz no primeiro dia de aula, quando entrei na graduação, e que continuam presentes na minha vida, mesmo que, às vezes, à distância. Sou grato por saber que sempre poderei contar com a amizade e a companhia de vocês.

À Lígia, amiga que encontrei ao acaso em tempos de pandemia e com quem hoje é difícil imaginar a vida sem. Obrigado pelas conversas em que compartilhamos as dificuldades da vida acadêmica e pela companhia.

Aos amigos do Laboratório de Altas Pressões da Universidade Federal do Ceará: Lucas Olivier, que iniciou comigo essa trajetória, meu grande parceiro de laboratório, Yuri Gomes, Wagner Gomes, Lúcio Rafael, Diego Gomes, Hugo Marques, Emerson Mesquita e César Fernandes. Obrigado por todas as boas lembranças construídas em nosso laboratório.

Aos meus amigos Alehff, Gabriel, Victor, Cassio, Edinaldo, Tanaka, Dudu, Lara, Higor, Luan, Israel e muitos outros que estiveram comigo nos últimos anos. A caminhada ficou mais leve após conhecer todos vocês.

À Ísis, que hoje está na Alemanha, por todas as conversas e por todo o apoio.

Ao Prof. Dr. Daniel Linhares Militão Vasconcelos, que me auxiliou em várias medidas, quando eu ainda não conseguia realizá-las sozinho.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira, Profa. Dra. Gardênia de Sousa Pinheiro e Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho, pela disponibilidade e pelas contribuições para este trabalho.

À Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-Graduação em Física, por tornarem possível minha trajetória até aqui.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*"Maybe someday this roof will cave in You'll find
me on the floor looking at the stars ... I'm still here
growing so old"*

Crumb - Locket, 2017

RESUMO

Ácidos dicarboxílicos são compostos orgânicos caracterizados pela presença de dois grupos carboxila (COOH) em sua estrutura molecular, responsáveis por sua acidez. Esses compostos estão presentes em sistemas orgânicos mais complexos e desempenham papéis relevantes em diversos processos químicos e biológicos. Além disso, despertam interesse significativo devido à sua ampla aplicabilidade em diferentes áreas da indústria, o que torna fundamental a compreensão de suas propriedades físicas e químicas sob variadas condições de temperatura e pressão. Neste contexto, este trabalho investiga o comportamento estrutural do ácido adípico ($C_6H_{10}O_4$) sob condições extremas de temperatura e pressão, por meio da combinação de espectroscopia Raman, difração de raios X em pó e cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Inicialmente, foi realizada a caracterização vibracional em condições ambientes, permitindo a classificação e atribuição dos modos observados com o auxílio de cálculos computacionais realizados na célula unitária. Em baixas temperaturas, a amostra foi resfriada até 10 K, onde uma transição de fase, previamente reportada na literatura, foi observada no intervalo entre 135 K e 130 K, acompanhada pela fragmentação do cristal e por mudanças significativas no espectro Raman. Com o objetivo de compreender esses resultados, foram realizadas medidas de difração de raios X em pó, que revelaram a coexistência de fases abaixo da temperatura de transição, persistindo até aproximadamente 10 K. Sob altas pressões, a amostra foi investigada até valores superiores a 7 GPa em dois experimentos independentes de espectroscopia Raman. Mudanças expressivas nos modos vibracionais intermoleculares, juntamente com o aumento no número de modos acima de 1,6 GPa, indicaram uma transição de fase associada a uma redução de simetria da estrutura cristalina. Em pressões mais elevadas, alterações nas intensidades dos modos internos sugerem possíveis modificações conformacionais das moléculas na célula unitária. Os resultados obtidos evidenciam a forte dependência do ácido adípico em relação às condições termodinâmicas, contribuindo para a compreensão dos mecanismos de transição de fase nesse sistema molecular.

Palavras-chave: ácidos dicarboxílicos; ácido adípico; espectroscopia Raman; baixas temperaturas; altas pressões.

ABSTRACT

Dicarboxylic acids are organic compounds characterized by the presence of two carboxyl groups (COOH) in their molecular structure, which are responsible for their acidity. These compounds are found in more complex organic systems and play important roles in various chemical and biological processes. In addition, they attract significant interest due to their wide applicability in different industrial fields, making it essential to understand their physical and chemical properties under varying temperature and pressure conditions. In this context, this work investigates the structural behavior of adipic acid ($C_6H_{10}O_4$) under extreme temperature and pressure conditions through a combination of Raman spectroscopy, powder X-ray diffraction, and density functional theory (DFT) calculations. Initially, vibrational characterization was carried out under ambient conditions, allowing the classification and assignment of the observed modes with the support of computational calculations performed on the unit cell. At low temperatures, the sample was cooled down to 10 K, where a phase transition previously reported in the literature was observed in the range between 135 K and 130 K, accompanied by crystal fragmentation and significant changes in the Raman spectrum. In order to better understand these results, powder X-ray diffraction measurements were performed, revealing phase coexistence below the transition temperature, persisting down to approximately 10 K. Under high pressures, the sample was investigated up to values above 7 GPa in two independent Raman spectroscopy experiments. Significant changes in intermolecular vibrational modes, together with an increase in the number of modes above 1.6 GPa, indicated a phase transition associated with a reduction in the symmetry of the crystal structure. At higher pressures, variations in the intensities of internal modes suggest possible conformational changes of the molecules within the unit cell. The results obtained highlight the strong dependence of adipic acid on thermodynamic conditions, contributing to the understanding of phase transition mechanisms in this molecular system.

Keywords: carboxylic acid; adipic acid; Raman spectroscopy; low temperature; high pressure.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros da rede cristalina obtidos por meio de cálculos computacionais de através do refinamento Rietveld.	25
Tabela 2 – Comprimentos de ligação, ângulos de ligação e distâncias de ligações de hidrogênio para o ácido adípico, comparando valores experimentais (Exp.) e calculados (Calc.).	25
Tabela 3 – Tabela de caracteres do grupo C_{2h}	26
Tabela 4 – Classificação dos modos no cristal ácido adípico	28
Tabela 5 – Coeficientes obtidos a partir de ajustes que descrevem a dependência com a Temperatura dos modos Raman do ácido adípico durante o segundo experimento de baixas temperaturas no intervalo $290\text{ K} < T < 10\text{ K}$	34
Tabela 6 – Coeficientes obtidos a partir de ajustes polinomiais de segunda ordem que descrevem a dependência com a pressão dos modos Raman do ácido adípico durante o primeiro experimento de compressão, no intervalo $0,1\text{ GPa} < P < 7,3\text{ GPa}$, utilizando a relação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$	48
Tabela 7 – Coeficientes obtidos a partir de ajustes polinomiais de segunda ordem que descrevem a dependência com a pressão dos modos Raman do ácido adípico durante o primeiro experimento de compressão, no intervalo $0,1\text{ GPa} < P < 6,9\text{ GPa}$, utilizando a relação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$	50
Tabela 8 – Parâmetros de qualidade de refinamento Rietveld para o resfriamento.	61
Tabela 9 – Parâmetros de qualidade de refinamento Rietveld para o aquecimento	62
Tabela 10 – Comparação dos ângulos de ligação da molécula nas condições inicial (θ_i) e após o resfriamento (θ_f), bem como suas respectivas variações.	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cristal de ácido adípico obtidos por meio da técnica de evaporação lenta.	17
Figura 2 – Espectrômetro T6400 localizado no laboratório de espectroscopia vibracional da Universidade Federal do Ceará.	18
Figura 3 – Equipamentos utilizados para realização do experimento em baixas temperaturas. (a) Criostatos modelo DE202s; (b) Controlador Lakeshore; (c) Compressor CTI-Cryogenics®8200.	19
Figura 4 – Espectrômetro Raman WITec Alpha 300R localizado no laboratório de espectroscopia vibracional da Universidade Federal do Ceará.	20
Figura 5 – Montagem da célula Merrill–Bassett utilizada para o primeiro experimento.(a) Célula desmontada; (b) célula após a montagem; (c) detalhe da amostra posicionada na gaxeta com rubis.	21
Figura 6 – Montagem da célula mDAC utilizada para o segundo experimento.(a) Célula desmontada; (b) célula após a montagem; (c) detalhe da amostra posicionada na gaxeta com rubis.	22
Figura 7 – Difratorômetro de raios-X de policristal Bruker D8 Advance.	23
Figura 8 – Refinamento Rietveld do padrão de difração do ácido adípico em condições ambiente	24
Figura 9 – Espectro Raman teórico e experimental para o ácido adípico.	27
Figura 10 –(a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 80 a 200 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 290 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 80 a 200 cm^{-1}	30
Figura 11 –(a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 200 a 850 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 290 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 200 a 850 cm^{-1}	31
Figura 12 –(a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 850 a 1350 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 290 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 850 a 1350 cm^{-1}	32
Figura 13 –(a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 1350 a 1750 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 290 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 1350 a 1750 cm^{-1}	33
Figura 14 –(a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 80 a 200 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 291 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 80 a 200 cm^{-1}	34
Figura 15 –Comparação dos espectros Raman antes e depois do experimento em baixas temperaturas.	36
Figura 16 –Difratogramas do ácido adípico em função da Temperatura.	37
Figura 17 –Refinamento Rietveld dos difratogramas obtidos do ácido adípico para temperaturas selecionadas.	38
Figura 18 –Concentração de fases do ácido adípico em função da temperatura.	39

Figura 19 –Evolução dos parâmetros rede do ácido adípico em função da temperatura. . .	40
Figura 20 –Comparação da estrutura do ácido adípico antes e depois do resfriamento. . .	41
Figura 21 –(a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 150 a 750 cm^{-1} para a pressão variando de 1 atm a 7,3 GPa; (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 150 a 750 cm^{-1}	43
Figura 22 –Ajuste dos espectros Raman em pressões selecionadas no intervalo de 150 a 750 cm^{-1} a	44
Figura 23 –(a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 750 a 1250 cm^{-1} para a pressão variando de 1 atm a 7,3 GPa; (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 750 a 1250 cm^{-1}	45
Figura 24 –Ajuste dos espectros Raman em pressões selecionadas no intervalo de 750 a 1250 cm^{-1}	46
Figura 25 –Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 1550 a 1700 cm^{-1}	47
Figura 26 –(a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 15 a 225 cm^{-1} para a pressão variando de 1 atm a 7,3 GPa; (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 15 a 225 cm^{-1}	49
Figura 27 –Ajuste dos espectros Raman em pressões selecionadas no intervalo de 15 a 225 cm^{-1}	50
Figura 28 –Comparação entre os espectros Raman do ácido adípico obtidos durante a compressão (linha azul) e a descompressão (linha vermelha).	52
Figura 29 –Evolução da banda de emissão do rubi em valores absolutos em função do aumento da pressão no primeiro experimento do ácido adípico sob altas pressões.	59
Figura 30 –Evolução da banda de emissão do rubi em valores absolutos em função do aumento da pressão no segundo experimento do ácido adípico sob altas pressões.	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Ácidos dicarboxílicos	14
1.1.1	<i>Estudos prévios - Ácido adípico</i>	14
2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	17
2.1	Obtenção da amostra	17
2.1.1	<i>Experimento de espectroscopia Raman em função da temperatura</i>	18
2.1.2	<i>Experimento de espectroscopia Raman em função da pressão</i>	19
2.2	Difração de Raios-X	22
2.3	Cálculos computacionais	23
3	RESULTADOS	24
3.1	Análise ambiente	24
3.2	Resultados obtidos em função da temperaturas	29
3.2.1	<i>Espectroscopia Raman em Função da temperatura</i>	30
3.2.2	<i>Difração de Raio-X em baixas temperaturas</i>	36
3.2.3	<i>Discussão dos resultados</i>	41
3.3	Resultados obtidos em função da pressão	42
3.3.1	<i>Experimento de espectroscopia Raman - Witec</i>	42
3.3.2	<i>Experimento de espectroscopia Raman - T64000</i>	48
3.3.3	<i>Discussão dos resultados</i>	52
4	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS	55
	APÊNDICE A – EVOLUÇÃO DA BANDA DE EMISSÃO DO RUBI	59
	APÊNDICE B – ÂNGULOS DE LIGAÇÕES OBTIDOS A PARTIR DOS REFINAMENTOS DOS DIFRATOGRAMAS EM BAIXAS TEMPERATURAS	61
	APÊNDICE C – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO ÁCIDO ADÍPICO ANTES E DEPOIS DO RESFRIAMENTO	63

1 INTRODUÇÃO

A investigação das propriedades físicas e químicas de materiais tem sido amplamente motivada pela busca por formas mais eficientes de explorar suas possíveis aplicabilidades. Os estudos de materiais orgânicos também seguem essa premissa. Não são poucos os exemplos de trabalhos que buscam desvendar novas possibilidades para esse tipo de material, como, por exemplo, os estudos de aminoácidos e seus complexos, que revelam propriedades como piezoelectricidade (Iitaka, 1958; Lemanov; Popov; Pankova, 2002; Lemanov; Popov; Pankova, 2011), ferroelectricidade (Heredia *et al.*, 2012) e efeitos de óptica não linear (Kumar *et al.*, 2008; Vimalan; Ramanand; Sagayaraj, 2007; Bhat; Dharmaprakash, 2002). Trabalhos nessa linha abrem inúmeras portas a serem exploradas na busca por novas aplicações tecnológicas.

Conhecer a estabilidade de um determinado material é essencial para delimitar sua aplicabilidade. Estudos de espectroscopia Raman em condições extremas de temperatura e pressão caminham nessa direção. A temperatura influencia diretamente a energia cinética das moléculas que constituem o material, enquanto o efeito da pressão comprime e aproxima essas moléculas, forçando novas formas de organização estrutural. Esses fatores podem levar o material a transições de fase, modificando, assim, suas características físicas e químicas. Um meio bastante difundido para estudar essas propriedades é a espectroscopia vibracional, que permite analisar a estrutura do material ao submetê-lo a variações de temperatura e pressão, a fim de observar modificações em seu espectro.

Mais especificamente, a convergência entre a espectroscopia Raman sob altas pressões e cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) tem se destacado como uma abordagem robusta para a investigação de sistemas orgânicos. Enquanto a espectroscopia Raman permite o monitoramento da dinâmica molecular, elucidando, por exemplo, a influência das ligações de hidrogênio na estabilidade cristalina e identificando transições conformacionais ou estruturais induzidas por deformação (De Sousa *et al.*, 2012; Olivier *et al.*, 2025; Holanda *et al.*, 2025; Trivedi *et al.*, 2022), a modelagem por DFT atua de forma complementar. Além de possibilitar uma atribuição rigorosa dos modos vibracionais (Paiva *et al.*, 2017; Santos *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2023), a DFT permite o estudo sistemático das propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas sob compressão, proporcionando uma compreensão mais abrangente do comportamento dos materiais em condições extremas (Oliveira *et al.*, 2025; Hunter *et al.*, 2015; Moura *et al.*, 2024; Adhikari; Flurchick; Valenzano, 2015; Wei *et al.*, 2024).

Nesse contexto, destacam-se os ácidos carboxílicos, que são compostos orgânicos caracterizados pela presença de ao menos um grupo carboxílico em sua estrutura, ou seja, um grupo carbonila ligado a um grupo hidroxila por meio do mesmo átomo de carbono. Essa configuração estrutural confere propriedades específicas aos ácidos carboxílicos, tornando-os fundamentais para diversas áreas do conhecimento, como a indústria farmacêutica, alimentícia e têxtil (Badea; Radu, 2018). Portanto, a compreensão das propriedades e aplicações dos ácidos carboxílicos é essencial para avanços significativos em pesquisa e desenvolvimento, contribuindo para a inovação em diversas indústrias e para o progresso científico como um todo.

1.1 Ácidos dicarboxílicos

Os ácidos carboxílicos constituem uma classe de compostos orgânicos cuja principal característica é a presença de pelo menos um grupo carboxila (CO_2H). Esses compostos estão amplamente distribuídos na natureza e desempenham diferentes funções, dependendo de sua estrutura, sendo uma das classes de ácidos orgânicos mais comuns. Em comparação com outros compostos orgânicos, os ácidos carboxílicos apresentam maior acidez, com valores de pK_a tipicamente entre 2 e 5 (Constantino, 2008). O comprimento da cadeia carbônica influencia diretamente propriedades físicas importantes, como a solubilidade em água. De modo geral, o aumento do tamanho da cadeia está associado ao aumento do caráter hidrofóbico da molécula e, conseqüentemente, à diminuição da solubilidade (Badea; Radu, 2018).

Os ácidos carboxílicos podem ser classificados como saturados, insaturados ou aromáticos, de acordo com a natureza do radical ligado ao grupo carboxila. Sua nomenclatura, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é obtida pela adição do sufixo -oico ao nome do hidrocarboneto correspondente, mantendo-se o mesmo número de átomos de carbono. Dentro desse grupo, destacam-se os ácidos dicarboxílicos, que possuem dois grupos carboxila na mesma molécula. Em geral, esse subgrupo apresenta propriedades químicas semelhantes às dos ácidos monocarboxílicos, diferindo principalmente no número de grupos funcionais presentes. Esses compostos são importantes precursores na síntese de diversos materiais de interesse industrial, com aplicações nas indústrias farmacêutica e alimentícia, além de serem utilizados na produção de fragrâncias, poliamidas, adesivos, lubrificantes e poliésteres.

Estudos recentes sobre ácidos carboxílicos e seus derivados têm revelado respostas distintas quando esses materiais são submetidos a altas pressões. O ácido benzoico, por exemplo, foi investigado por espectroscopia Raman e difração de raios X, mantendo-se estruturalmente estável até pressões de aproximadamente 18 GPa (Kang *et al.*, 2016). Em contraste, estudos sobre o ácido maleico, combinando espectroscopia Raman e difração de raios X, revelaram a ocorrência de mudanças conformacionais em torno de 2 e 6 GPa. Essas transições estão associadas à presença de ligações de hidrogênio relativamente fracas ao longo de um eixo cristalográfico específico (Rufino *et al.*, 2023). Um comportamento distinto é observado no ácido oxálico di-hidratado, no qual o aumento da pressão induz a migração de prótons ao longo de uma ligação de hidrogênio forte em aproximadamente 2 GPa, resultando na protonação da molécula de água (Bhatt *et al.*, 2016).

1.1.1 Estudos prévios - Ácido adípico

O ácido adípico, também conhecido como ácido hexanodióico, é um ácido dicarboxílico de cadeia saturada com fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. É encontrado em pequenas quantidades na natureza; contudo, é produzido em larga escala industrial devido às suas aplicações na indústria química, sendo amplamente utilizado na fabricação de polímeros, como poliésteres e poliuretanos, e desempenhando papel importante nos setores têxtil, automotivo, de máquinas e de instrumentos de precisão (Li *et al.*, 2020; Polen; Spelberg; Bott, 2013; Yu *et al.*, 2014). Em menor escala, também é utilizado na indústria alimentícia como regulador de pH e intensificador de sabor (Castellan; Bart; Cavallaro, 1991).

Por sua relevância industrial e propriedades físico-químicas, o ácido adípico tem

sido extensivamente investigado em sua forma pura e em derivados. Em 2005, foram realizados estudos sobre a estrutura e a estabilidade de complexos metálicos formados com a di-hidrazida do ácido adípico, com foco em suas propriedades em meio aquoso (Afanas'eva *et al.*, 2006). Mais recentemente, em 2022, o ácido adípico foi incorporado como co-ligante em estruturas metalorgânicas (MOFs) (Tan *et al.*, 2022). Embora tradicionalmente negligenciado como ligante de MOF devido à flexibilidade das cadeias alquílicas alifáticas, o ácido adípico tem sido empregado com sucesso como co-ligante. Esse avanço é particularmente relevante considerando seu baixo custo e a demanda de energia para síntese, fatores-chave para a produção em larga escala. Enquanto isso, na indústria farmacêutica, seu uso tem ganhado destaque em estratégias de co-cristalização com fármacos, visando melhorias em propriedades físico-químicas como solubilidade e estabilidade (Buscarini *et al.*, 2024; Myz *et al.*, 2022).

Dada a diversidade de aplicações, compreender detalhadamente suas propriedades químicas e físicas é fundamental. Com esse objetivo, diversos estudos têm sido realizados visando elucidar sua estrutura e possíveis transições de fase. Os primeiros registros datam da década de 1940, quando a estrutura cristalina do ácido adípico foi observada pela primeira vez (Mac Gillavry, 1941; Hirokawa, 1950). Desde então, uma série de estudos tem buscado compreender a natureza de sua estrutura e estabilidade. Em 1955, experimentos de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizados em diversos ácidos dicarboxílicos, incluindo o ácido adípico, com o objetivo de observar as diferenças entre os espectros em condições ambientais e após a temperatura de fusão (Corish; Davison, 1955).

Anos depois, os primeiros polimorfismos do ácido adípico foram observados. Em 1988, um estudo de espalhamento Raman em baixa temperatura revelou mudanças entre 139–134 K, sugerindo uma transição de fase de primeira ordem (Ohki; Nakamura; Chihara, 1988). Um estudo subsequente, em 1999, utilizando difração de raios X em monocristal em baixa temperatura, identificou uma nova fase a 116 K. Essa fase foi caracterizada como monoclínica, com um dos eixos triplicando de comprimento, resultando em aumento no tamanho da célula unitária (Gopalan; Kumaradhas; Kulkarni, 1999). O estudo sugeriu que essa fase estava relacionada às mudanças observadas nos espectros Raman na faixa de 139–134 K. Em 2009, outro estudo, utilizando difração de raios X a 100 K, identificou um segundo polimorfo do ácido adípico pertencente ao grupo espacial P^{-1} , em um sistema triclínico (Fun; Chantrapromma, 2009). Uma característica comum a todos esses experimentos é que, em cada um deles, o cristal de ácido adípico se fragmenta em vários pedaços quando resfriado.

Um estudo mais recente, publicado em 2014, revisitou o trabalho de 1999 usando uma abordagem teórica baseada na teoria de Landau, aprofundando a compreensão de seu caráter de primeira ordem (Fun; Chantrapromma; Ong, 2014).

Assim, este trabalho tem como objetivo realizar uma investigação detalhada do comportamento do ácido adípico quando resfriado até 10 K. Para tal, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em baixas temperaturas em um cristal de ácido adípico, obtido por evaporação lenta a partir de sua forma policristalina adquirida diretamente da indústria. Adicionalmente, foram realizadas medidas de difração de raios X em pó, após o processo de maceração de parte dos cristais obtidos. Para auxiliar na interpretação dos resultados, foram realizados cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) na célula unitária. Além disso, foram conduzidos experimentos sob altas pressões, motivados pela ausência de estudos

prévios sobre o comportamento do ácido adípico nessas condições e pelo potencial de revelar novas informações sobre suas propriedades estruturais e transições de fase.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo será apresentado uma descrição dos procedimentos experimentais utilizados na construção desta tese.

2.1 Obtenção da amostra

A amostra de ácido adípico utilizada neste trabalho foi obtida a partir de sua forma policristalina, adquirida comercialmente da empresa *Sigma-Aldrich*. No Laboratório de Crescimento de Cristais, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, os cristais foram obtidos pelo método de evaporação lenta. Para isso, preparou-se uma solução em um béquer transparente, utilizando água destilada como solvente. O béquer foi tampado com plástico filme, perfurado com pequenos furos para permitir a evaporação gradual do solvente, e deixado em repouso em uma sala com temperatura controlada, em torno de 25° C. Após algumas semanas, formaram-se os cristais utilizados neste estudo. Um exemplo de cristal obtido por esse processo é mostrado na Figura 1.

Figura 1: Cristal de ácido adípico obtidos por meio da técnica de evaporação lenta.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a caracterização das amostras, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em condições ambientes de temperatura e pressão, utilizando um espectrômetro T64000 (Horiba Scientific) equipado com detector tipo CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado com nitrogênio líquido, com resolução espectral de 2 cm^{-1} . A superfície das amostras foi visualizada com um microscópio da marca Olympus, acoplado a uma câmera de vídeo.

Um laser de argônio operando no comprimento de onda de 514,5 nm foi utilizado com fonte de excitação. O modo triplo do espectrômetro permitiu a aquisição de espectros a partir de 15 cm^{-1} . Utilizando 100 mW de potência de saída, as medidas foram divididas em

duas regiões espectrais: a primeira, no intervalo $15\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, com 3 acumulações de 60 segundos; a segunda, no intervalo $2400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, com 3 acumulações de 120 segundos. O equipamento utilizado está ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Espectrômetro T6400 localizado no laboratório de espectroscopia vibracional da Universidade Federal do Ceará.



Fonte: Elaborada pelo autor.

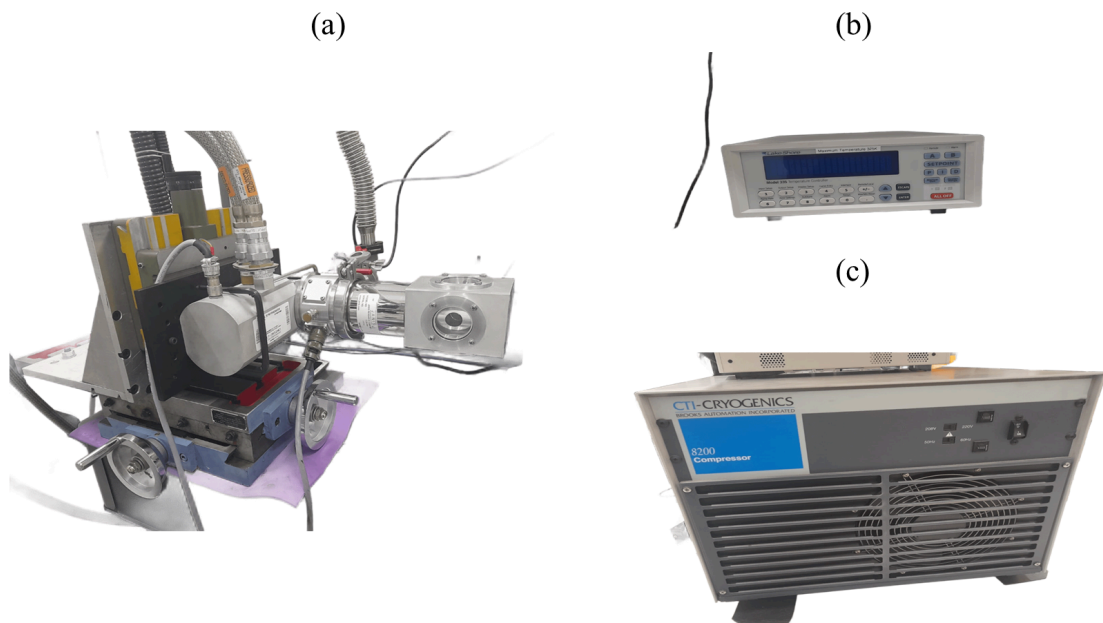
2.1.1 Experimento de espectroscopia Raman em função da temperatura

Com o mesmo espectrômetro, mas desta vez operando no modo *single* devido a dificuldades no alinhamento, foram coletados espectros em função da temperatura. O resfriamento da amostra foi realizado em um criostato modelo DE202S da *Air Products and Chemicals Inc.*,

acoplado a um sistema de alto vácuo modelo E2M8 da *Edwards Vacuum Ltda.*. O criostato utiliza um ciclo fechado de hélio, direcionando o gás para a extremidade do dedo frio, onde a amostra é posicionada. A temperatura foi controlada com um controlador *Lakeshore 330*, com precisão de ± 1 K.

As medidas foram realizadas no intervalo de 10 a 295 K, iniciando em temperatura ambiente e descendo até a mais baixa. Foram investigadas duas regiões espectrais: a primeira, de 80 a 1800 cm^{-1} , com três acumulações de 60 segundos; a segunda, de 2850 a 3000 cm^{-1} , com três acumulações de 8 segundos. O aparato experimental está ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Equipamentos utilizados para realização do experimento em baixas temperaturas. (a) Criostatos modelo DE202s; (b) Controlador Lakeshore; (c) Compressor CTI-Cryogenics®8200.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.1.2 Experimento de espectroscopia Raman em função da pressão

Inicialmente, as medidas em altas pressões foram realizadas no espectrômetro Raman WITec *Alpha 300R* (Figura 4), vinculado à Central Analítica e localizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Universidade Federal do Ceará. Como fonte de excitação, utilizou-se um laser de diodo conectado via fibra ótica, com comprimento de onda de 532 nm. O equipamento possui detector CCD resfriado termicamente e é controlado pelo *software Control Project Plus 6.0*, fornecido pelo fabricante.

Figura 4: Espectrômetro Raman WITec Alpha 300R localizado no laboratório de espectroscopia vibracional da Universidade Federal do Ceará.

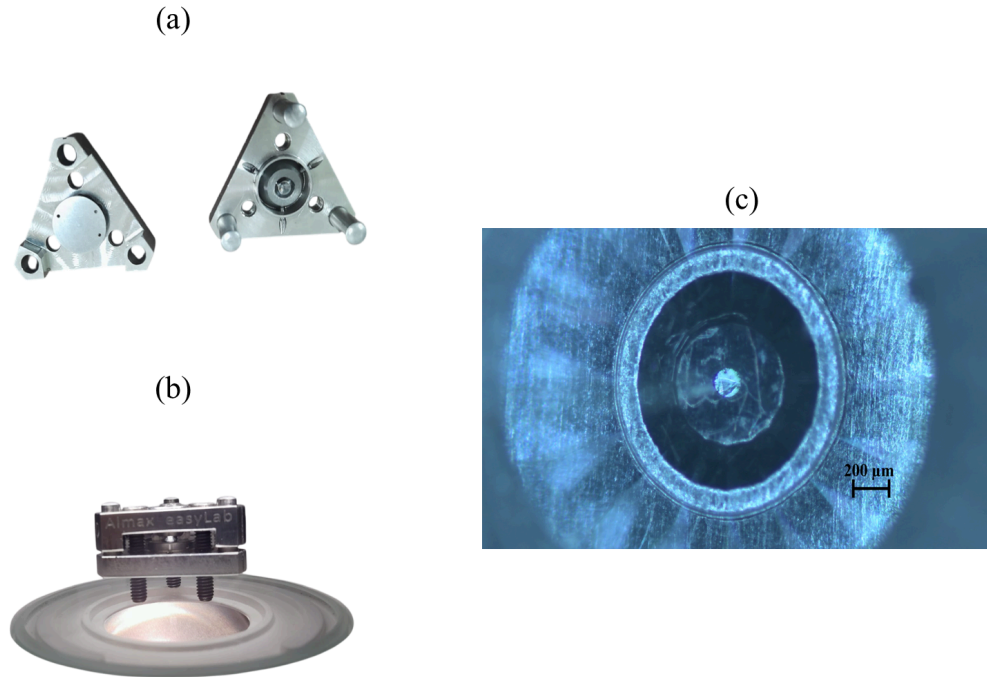


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para submeter a amostra a altas pressões, foi utilizada uma célula de bigorna de diamante do tipo Merrill–Bassett (*Diamond Anvil Cell, DAC*) (Merrill; Bassett, 1974). O dispositivo consiste em dois diamantes com superfícies planas, fixados em suportes metálicos opostos, nos quais a pressão é aplicada por três parafusos dispostos radialmente a 120° entre si, conforme ilustrado na Figura 5. A amostra de ácido adípico foi colocada junto a pequenos rubis em uma gaxeta de aço inoxidável de aproximadamente $200\ \mu\text{m}$ de espessura, contendo um furo de cerca de $200\ \mu\text{m}$ de diâmetro, no qual permaneceram imersos em um fluido transmissor de pressão.

Montagem da célula de bigorna de diamante utilizada nos experimentos de alta pressão.

Figura 5: Montagem da célula Merrill–Bassett utilizada para o primeiro experimento. (a) Célula desmontada; (b) célula após a montagem; (c) detalhe da amostra posicionada na gaxeta com rubis.



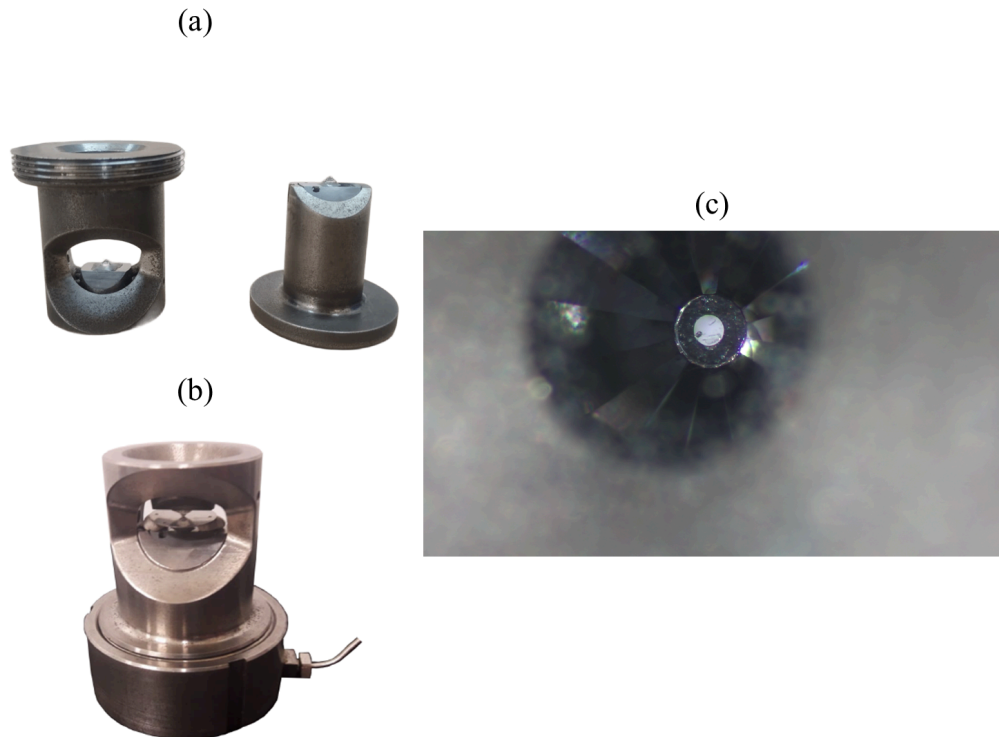
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em um segundo momento, o experimento foi repetido utilizando o espectrômetro T64000 no modo triplo, o que permitiu a obtenção de modos vibracionais abaixo de 100 cm^{-1} . Uma segunda célula de bigorna de diamante, do tipo membrana, mDAC (*membrane Diamond Anvil Cell*), foi utilizada neste experimento. A montagem contou com uma gaxeta de aproximadamente $200 \mu\text{m}$ de espessura e um furo de cerca de $150 \mu\text{m}$ de diâmetro, conforme mostrado na Figura 6. Em todas as medidas, o fluido transmissor de pressão foi óleo mineral (Nujol), com limite de pressão hidrostática de aproximadamente $7,5 \text{ GPa}$ (Klotz *et al.*, 2009). Os rubis inseridos junto à amostra atuaram como sensores de pressão, permitindo o monitoramento por meio do deslocamento das linhas de luminescência do rubi (Forman *et al.*, 1972), que apresentam comportamento linear até cerca de 30 GPa . Dessa forma, a pressão aplicada à amostra pode ser calculada através da equação:

$$P(\omega) = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_0}}{7,535}, \quad (2.1)$$

onde ω_{R_i} é o número de onda da linha R_i em uma pressão P_i e ω_{R_0} é o número de onda desta mesma linha em pressão ambiente.

Figura 6: Montagem da célula mDAC utilizada para o segundo experimento. (a) Célula desmontada; (b) célula após a montagem; (c) detalhe da amostra posicionada na gaxeta com rubis.

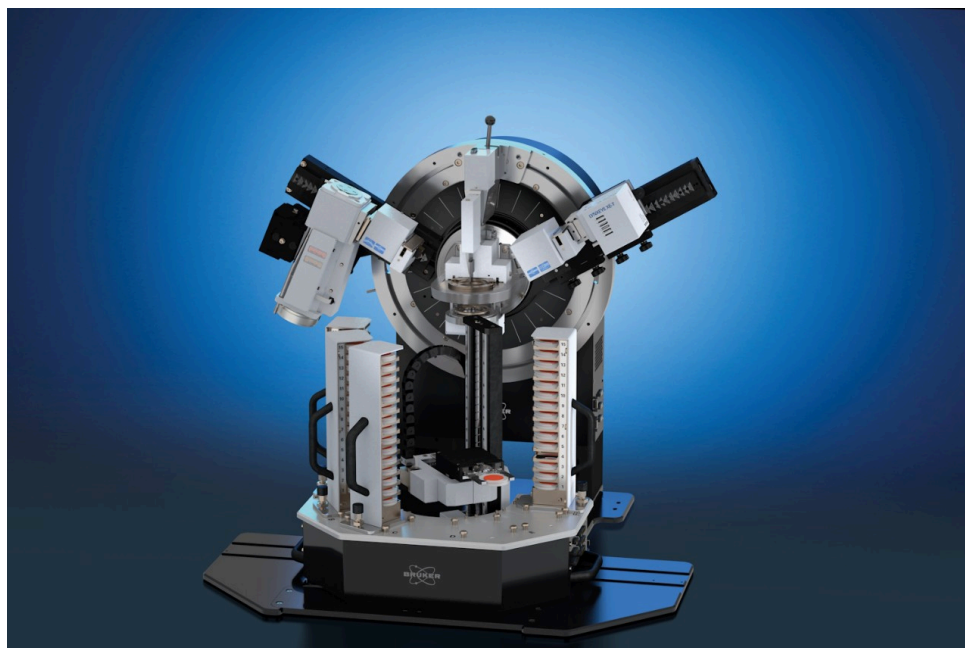


Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2 Difração de Raios-X

A fim de confirmar a estrutura dos cristais obtidos e realizar uma investigação das mudanças observadas nos experimentos de espectroscopia Raman em baixas temperaturas, cristais de ácido adípico foram macerados para a realização de difração de raios X em suas formas policristalinas. Os experimentos foram realizados na Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em um difratômetro D8 Advance (ilustrado na Figura 7), operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, de comprimento de onda de 1,5406 Å. Os padrões de difração foram coletados na geometria Bragg-Brentano, por meio de uma varredura de 2θ no intervalo de 7 a 67°, com um passo de 0,02°. As medidas foram conduzidas em um sistema de vácuo, no intervalo de temperatura de 300 K a 10 K, utilizando um criostato de ciclo fechado de hélio PheniX (Oxford Cryosystems). O refinamento da estrutura foi realizado pelo método de Rietveld (Rietveld, 1969), utilizando o *software* Topas V5 da Bruker.

Figura 7: Difratorômetro de raios-X de policristal Bruker D8 Advance.



Fonte: Fabricante.

2.3 Cálculos computacionais

Cálculos teóricos da estrutura cristalina do ácido adípico em condições ambientes foram realizados com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando condições de contorno periódicas com ondas planas, conforme implementado no código CASTEP (Clark *et al.*, 2005). Foi empregada a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), com o funcional de troca-correlação de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) (Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996), juntamente com a correção de dispersão proposta por Tkatchenko e Scheffler (TS) (Tkatchenko; Scheffler, 2009).

Pseudopotenciais do tipo *norm-conserving* foram utilizados para todos os átomos da estrutura cristalina. Nessa abordagem, os elétrons de núcleo são aproximados por um potencial efetivo suave, enquanto os elétrons de valência são tratados explicitamente nos cálculos de energia. Foi adotada uma energia de corte de 1100 eV para as ondas planas, e a otimização estrutural foi realizada utilizando o algoritmo BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) (Pfrommer *et al.*, 1997).

Para a amostragem da zona de Brillouin no espaço recíproco, foi utilizado um conjunto de k pontos do tipo Monkhorst–Pack de $2 \times 3 \times 2$, correspondente a uma separação de aproximadamente $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ (Monkhorst; Pack, 1976).

3 RESULTADOS

3.1 Análise ambiente

Neste trabalho, realizou-se inicialmente, em condições ambiente, uma análise estrutural a partir do pó de cristais de ácido adípico, utilizando a técnica de difração de raios X. O difratograma obtido foi refinado pelo método de Rietveld, permitindo a confirmação da estrutura cristalina do material. As métricas de qualidade do ajuste apresentaram um R_{wp} de 7,84% e um valor de *goodness of fit* de 2,083, indicando boa correspondência entre os dados experimentais e o modelo cristalográfico previamente reportado na literatura (Mahmoudkhani; Langer, 2001). O padrão refinado pode ser observado na Figura 8, e os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 1. Após os cálculos computacionais, observou-se um erro inferior a 3% nos parâmetros a , b , c e β entre os valores obtidos a partir do refinamento e aqueles provenientes da otimização computacional, indicando concordância entre os dados experimentais e teóricos.

Figura 8: Refinamento Rietveld do padrão de difração do ácido adípico em condições ambiente

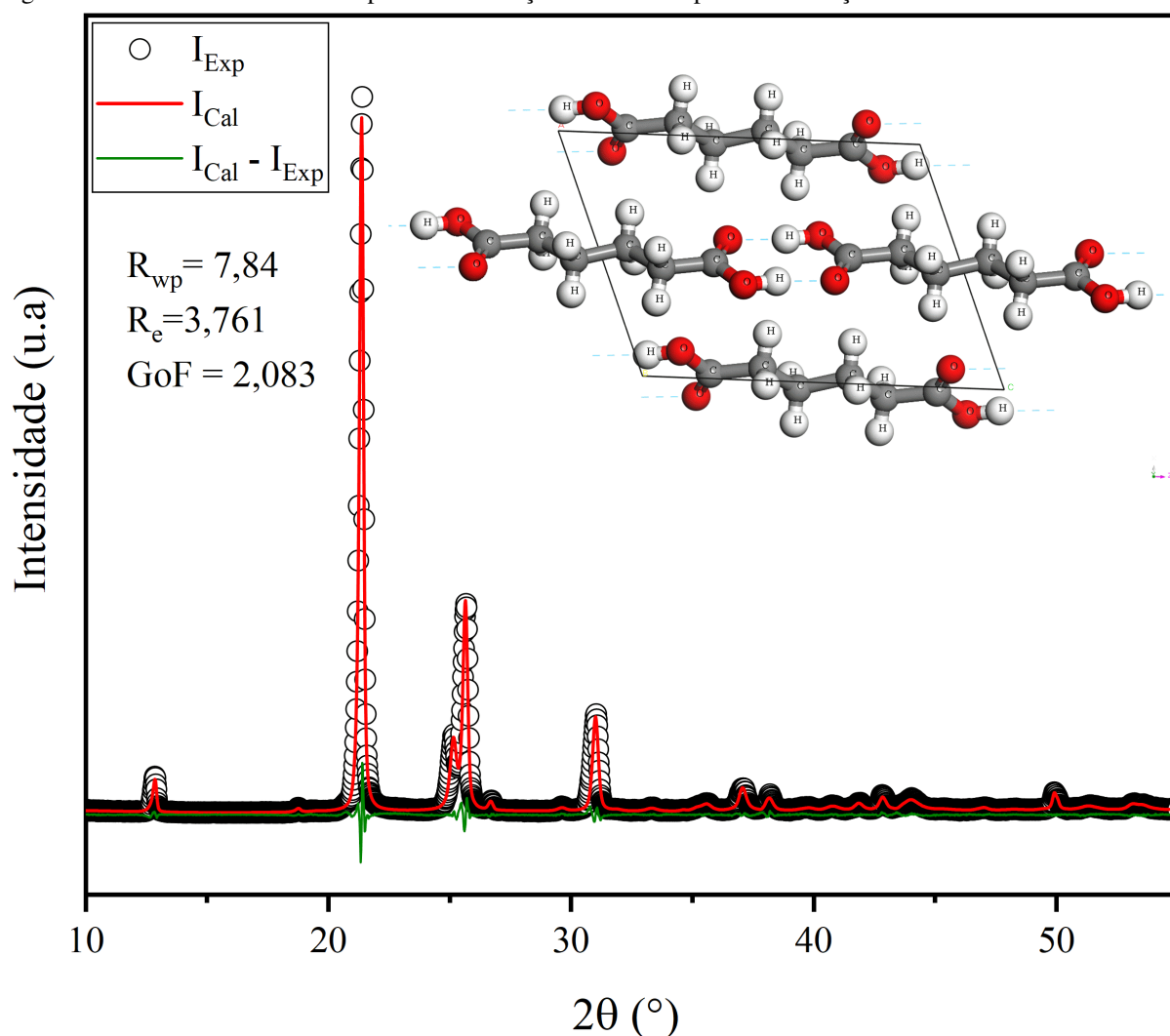


Tabela 1: Parâmetros da rede cristalina obtidos por meio de cálculos computacionais de através do refinamento Rietveld.

Parâmetros	Resultados da literatura	Resultados de refinamento	Calculado	Erro
a (Å)	7,3795	7,394	7,229	2,23
b (Å)	5,1593	5,1697	5,0643	2,04
c (Å)	10,0239	10,0507	10,0006	0,50
α (°)	90,0	90,0	90,0	0
β (°)	110,545	110,515	110,579	0,06
γ (°)	90,0	90,0	90,0	0
Volume(Å ³)	357,367	359,82	342,79	4,73

Uma análise cristalográfica revelou a presença de uma única ligação de hidrogênio do tipo O–H...O no ácido adípico, envolvendo os átomos O1–H1 como doador e O2 como aceptor. Essa ligação é reproduzida por simetria, formando o dímero responsável pela estabilidade da rede cristalina. Os parâmetros geométricos obtidos através dos cálculos de otimização, bem como uma comparação com os dados obtidos do refinamento, podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Comprimentos de ligação, ângulos de ligação e distâncias de ligações de hidrogênio para o ácido adípico, comparando valores experimentais (Exp.) e calculados (Calc.).

Comprimentos das ligações (Å)			Ângulos entre as ligações (°)			Ligações de Hidrogênio (Å)		
Átomos	Exp.	Calc.	Átomos	Exp.	Calc.	Átomos	Exp.	Calc.
O1-C1	1,24	2,24	O1-C1-O2	121	123,3	O1–H1..O2	2,67	2,59
O2-C1	1,33	1,32	O1-C1-C2	122	123,3			
C1-C2	1,49	1,50	O2-C1-C2	177	113,4			
C2-C3	1,51	1,53	C1-C2-C3	116	114,6			
C3-C3'	1,49	1,53	C2-C3-C3'	110	111,9			

Medidas de espectroscopia Raman, em condições ambiente, foram realizadas com o objetivo de caracterizar a amostra antes do início das medidas em condições extremas. Para essa análise, a teoria de grupos é utilizada como ferramenta fundamental para a compreensão dos modos Raman ativos do material estudado. Sabe-se que o ácido adípico possui 20 átomos por molécula, cristalizando com duas moléculas por célula unitária, no grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5). Dessa forma, com o auxílio da Tabela 5A da referência (Rousseau; Bauman; Porto, 1981), é possível determinar que os possíveis sítios de simetria ocupados são:

$$\infty[eC_1(4)] + (d + c + b + a)C_i(2), \quad (3.1)$$

onde o símbolo ∞ indica infinitos sítios não equivalentes de simetria C_1 e multiplicidade 4. Utilizando, agora, a Tabela 2B da mesma referência, obtém-se a representação irredutível para o sítio C_1 :

$$\Gamma = 3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u. \quad (3.2)$$

Como a célula unitária contém 40 átomos, haverá 10 sítios ocupados. Assim, a representação

irredutível total para os modos vibracionais será:

$$\Gamma = 10(3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u). \quad (3.3)$$

Logo, são esperados 120 modos normais de vibração. A tabela de caracteres do grupo de ponto $2/m$ (C_{2h}) é apresentada a seguir (Tabela 3) e fornece informações sobre os modos ativos nas espectroscopias Raman e no infravermelho.

Tabela 3: Tabela de caracteres do grupo C_{2h} .

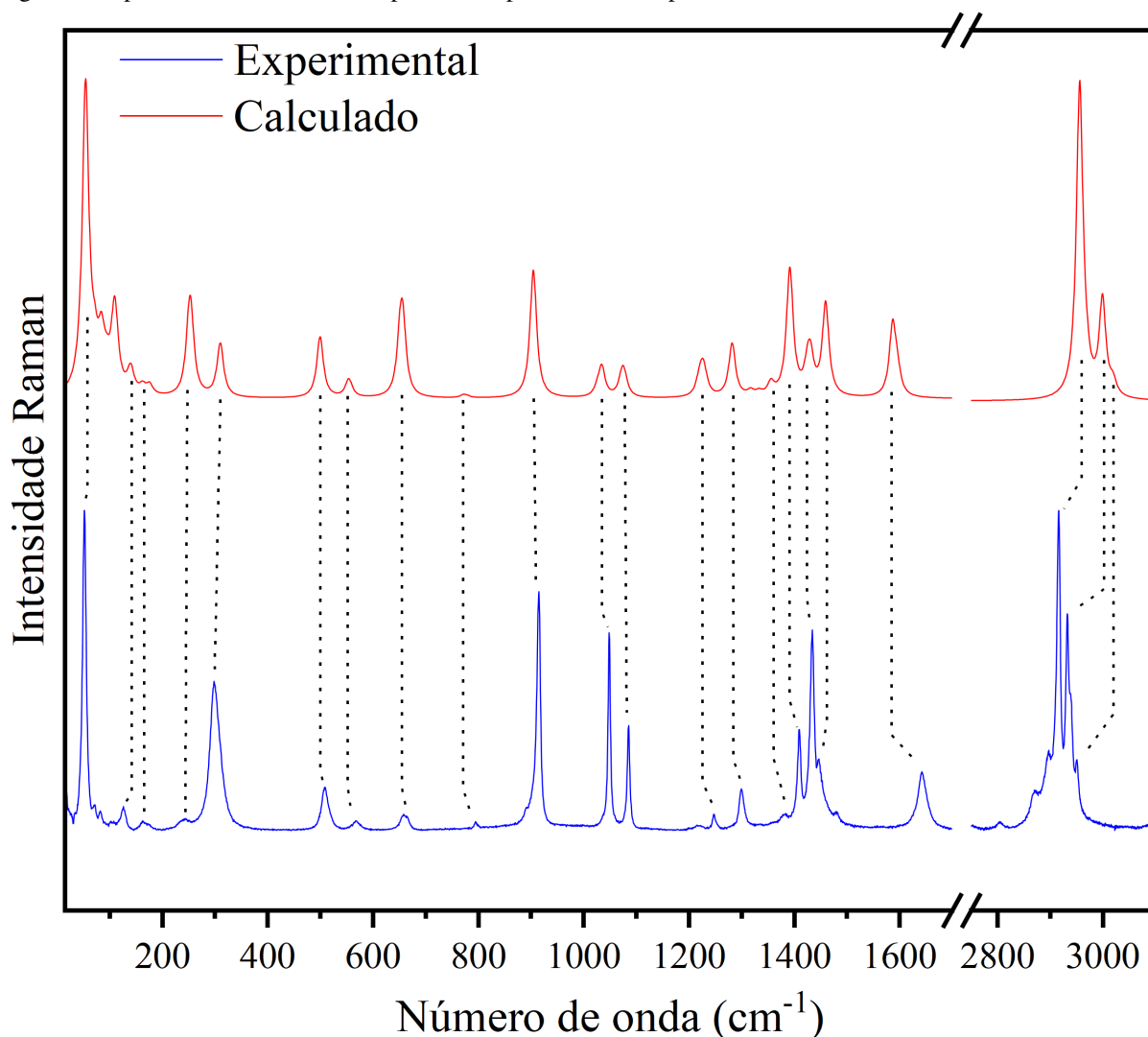
	E	C_2	i	σ_h	Regra de Seleção	
A_g	1	1	1	1	R_z	$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}$
A_u	1	1	-1	-1	T_z	–
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	σ_{xz}, σ_{yz}
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	–

Dos 120 modos vibracionais previstos para a célula unitária, três são modos acústicos, relacionados a translações da rede cristalina. Restam, portanto, 117 modos ópticos. Destes, a teoria de grupos prevê que 56 sejam ativos no espectro Raman, associados às representações A_g e B_g do grupo pontual C_{2h} .

$$\Gamma = 28A_g \oplus 28B_g \oplus 27A_u \oplus 26B_u. \quad (3.4)$$

As medidas de espectroscopia Raman, em temperatura ambiente, foram realizadas conforme descrito na Seção 2.1.1, no intervalo espectral de 15 a 3000 cm^{-1} . Paralelamente, cálculos *ab initio*, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), foram conduzidos na célula unitária do cristal, com o objetivo de classificar os modos normais de vibração. A Figura 9 apresenta a comparação entre os espectros Raman experimental e teórico. A correspondência entre os modos calculados e os observados experimentalmente encontra-se resumida na Tabela 4. Trabalhos anteriores foram publicados com o objetivo de determinar, computacionalmente, a assinatura vibracional de diversos ácidos dicarboxílicos, incluindo o ácido adípico (Tarakeshwar; Manogaran, 1996). No entanto, esses estudos eram, em geral, limitados a cálculos realizados em moléculas isoladas, desconsiderando, dessa forma, as interações intermoleculares e, conseqüentemente, as vibrações relacionadas às interações de hidrogênio.

Figura 9: Espectro Raman teórico e experimental para o ácido adípico.



As regiões de baixo número de onda são comumente associadas a modos de rede, uma vez que os movimentos vibracionais nessa faixa estão relacionados principalmente às interações intermoleculares (Freire *et al.*, 2017). A partir de aproximadamente 200 cm^{-1} , iniciam-se as vibrações vinculadas aos movimentos internos da molécula, sendo que os primeiros modos dessa região refletem oscilações do esqueleto molecular como um todo. Em torno de 250 cm^{-1} , observa-se uma combinação entre deslocamentos da molécula e movimentos de balanço do grupo carboxila, semelhante a uma torção (representada na Tabela 4 pelo símbolo τ) dessas unidades. Por volta de 300 cm^{-1} , surgem modos relacionados ao estiramento (ν) do esqueleto molecular, envolvendo compressões e alongamentos ao longo da cadeia de carbono. Já na faixa entre 500 e 800 cm^{-1} , observa-se uma combinação de modos vibracionais, com destaque para deformações angulares em unidades de CH_2 e movimentos do tipo *rocking* (r) e *scissoring* do grupo carbonila.

A partir de 900 cm^{-1} , inicia-se a região conhecida por conter estiramentos C–C. No intervalo de 900 a 1050 cm^{-1} , observam-se como vibrações características os estiramentos carbono-carbono, movimentos de balanço (ω) e deformações angulares da unidade OH. Essa

região é de particular interesse, uma vez que a unidade OH está envolvida em ligações de hidrogênio. Mais à frente, na região entre 1100 e 1400 cm^{-1} , observam-se deformações angulares das unidades CH_2 , do tipo balanço (ω), *twisting* (t) e *scissoring* (Sci).

Entre 1400 e 1800 cm^{-1} , encontra-se mais uma região de grande interesse para a estabilidade do sistema, uma vez que nela ocorrem deformações associadas às ligações de hidrogênio, bem como modos de estiramento da unidade C=O. Por fim, os modos da última região, acima de 2800 cm^{-1} , estão relacionados a estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C–H e das unidades CH_2 .

Tabela 4: Classificação dos modos no cristal ácido adípico

$\omega_{Exp}(cm^{-1})$.	$\omega_{Calc}(cm^{-1})$.	Sim.	Assignment
51,6	53,4	Ag	Rede
71,4	70,9	Bg	Rede
82,4	84,1	Bg	Rede
-	94,2	Ag	Rede
105,1	108	Bg	Rede
116,9	110,8	Ag	Rede
126,5	136,6	Bg	Rede
-	140,2	Ag	Rede
160,9	162,3	Ag	Rede
169,1	175,6	Bg	Rede
241,9	250,4	Bg	$\tau(CCO_2)$
-	254,4	Ag	$\tau(CCO_2)$
299,7	308,6	Bg	$\delta(CCC)$
302,7	310,2	Ag	$\delta(CCC)$
508,9	498,9	Ag	$\omega(CH_2) + r(CO)_2$
-	500,0	Bg	$\omega(CH_2) + r(CO)_2$
568,4	553,2	Ag	$r(CH_2)$
-	557,6	Bg	$r(CH_2)$
646,2	651,3	Ag	$sci(CO_2)$
660,5	656,6	Bg	$sci(CO_2)$
794,6	771,1	Ag	$r(CH_2)$
800,3	778,6	Bg	$r(CH_2)$
893,4	-		
907,1	900,0	Bg	$\nu(CC)$
914,7	904,4	Ag	$\nu(CC)$
1036,3	1025,6	Ag	$\delta(OH)$
-	1026,6	Bg	$\delta(OH)$
1048,4	1033,9	Ag	$\omega(CH_2) + \nu(CC) + \delta(OH)$
-	1034,8	Bg	$\omega(CH_2) + \nu(CC) + \delta(OH)$
-	1069,8	Bg	$t(CH_2)$
1096,0	1073,4	Ag	$t(CH_2)$
1085,0	1076,3	Bg	$t(CH_2)$

1089,7	1080,2	Ag	$t(CH_2)$
1217,0	1218,8	Ag	$\omega(CH_2)$
1220,9	1224,6	Bg	$\omega(CH_2)$
1246,8	1228,7	Ag	$t(CH_2)$
1251,6	1234,3	Bg	$t(CH_2)$
1299,1	1280,0	Bg	$t(CH_2)$
1303,5	1282,2	Ag	$t(CH_2)$
-	1317,1	Ag	$\omega(CH_2) + \delta(O-H..O) + \nu(C-O)$
-	1332,4	Bg	$\omega(CH_2) + \delta(O-H..O) + \nu(C-O)$
-	1355,5	Ag	$\omega(CH_2) + \delta(O-H..O) + \nu(C-O)$
1380,7	1355,7	Bg	$\omega(CH_2) + \delta(O-H..O)$
-	1390,3	Ag	$sci(CH_2)$
1409,1	1392,2	Bg	$sci(CH_2)$
-	1425,1	Ag	$sci(CH_2)$
1433,8	1431,0	Bg	$sci(CH_2)$
1447,5	1459,4	Bg	$\delta(O-H..O)$
1456,2	1459,5	Ag	$\delta(O-H..O)$
1480,2	-		
1642,8	1586,7	Ag	$\delta(O-H..O) + \nu(C=O)$
1646,7	1595,6	Bg	$\delta(O-H..O) + \nu(C=O)$
2870,5	2968	Bg	$\nu_s(CH_2)$
2898	2968,1	Ag	$\nu_s(CH_2)$
2915,8	2991,1	Ag	$\nu_{as}(CH_2)$
2932,4	2999,4	Bg	$\nu_{as}(CH_2)$
2939,7	3019,3	Bg	$\nu_{as}(CH_2)$
2950,7	3014,4	Ag	$\nu_{as}(CH_2)$

3.2 Resultados obtidos em função da temperaturas

Nesta seção, são apresentadas as análises dos resultados obtidos a partir do resfriamento das amostras de ácido adípico. Inicialmente, foi realizada a análise dos espectros Raman obtidos. Para facilitar a discussão, o espectro foi dividido em cinco regiões distintas, sendo que, para cada uma delas, investigou-se o comportamento das bandas Raman em função da temperatura. Essa análise foi conduzida com base no modelo proposto por Balkanski, que considera contribuições de ordem superior associadas à anarmonicidade (Balkanski; Wallis; Haro, 1983). Dessa forma, os ajustes foram realizados utilizando a equação de Balkanski, dada por:

$$\omega(T) = \omega_0 + \alpha \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + \beta \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right], \quad (3.5)$$

onde $x = \frac{\hbar\omega}{2k_B T \pi}$, $y = \frac{\hbar\omega}{3k_B T}$, sendo ω_0 , α e β constantes.

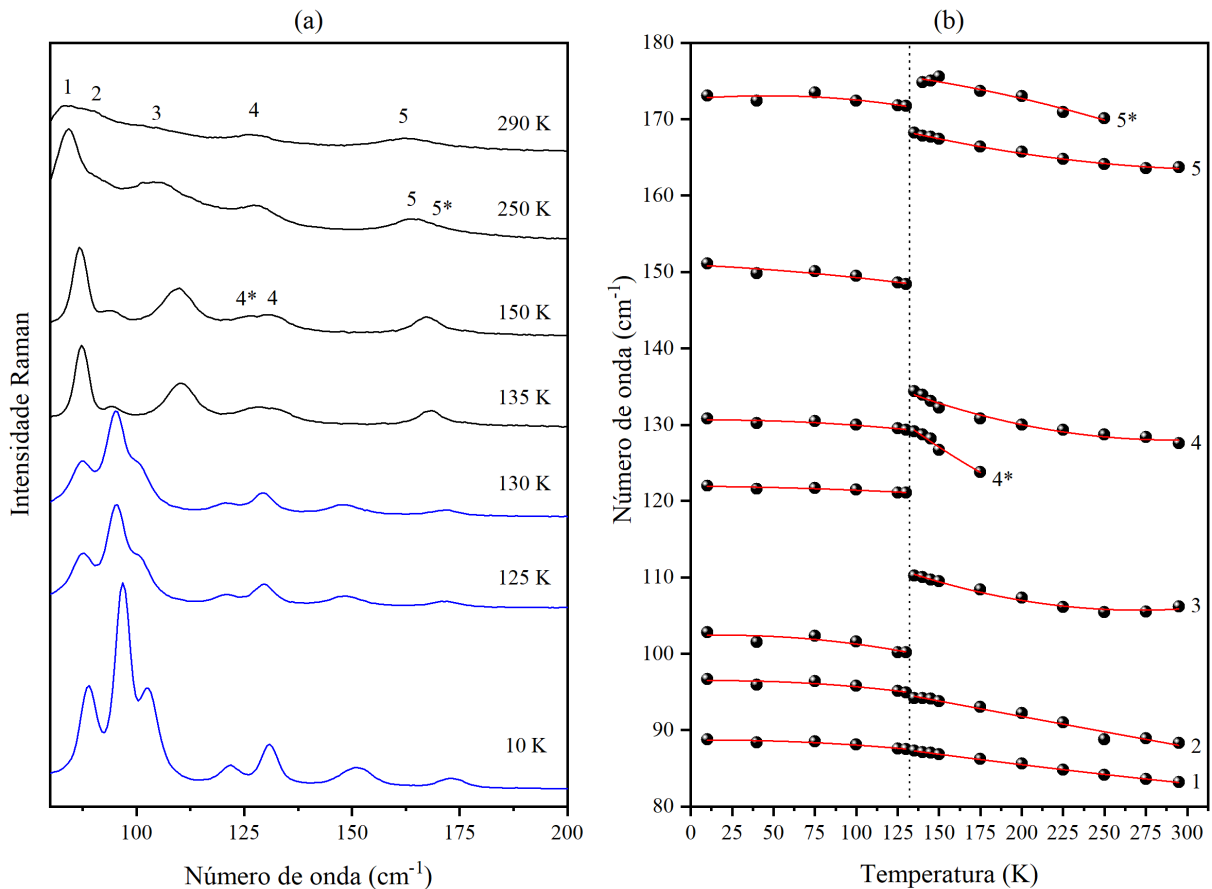
Posteriormente, são discutidos os resultados obtidos por difração de raios X em pó, permitindo uma análise complementar das modificações estruturais observadas.

3.2.1 Espectroscopia Raman em Função da temperatura

Com base em trabalhos experimentais anteriores, o experimento foi iniciado com um passo de 25 K até atingir 150 K, a partir do qual o passo foi reduzido para 5 K, a fim de observar com maior detalhe as mudanças nos espectros já reportadas na literatura. Ao reduzir a temperatura de 135 para 130 K, o cristal de ácido adípico fragmentou-se em vários pequenos pedaços, conforme esperado com base em resultados anteriores. Após esse evento, buscou-se focar em um dos fragmentos resultantes, a fim de dar prosseguimento ao experimento.

A primeira região analisada corresponde ao intervalo de 80 a 200 cm^{-1} , no qual se encontram os modos de rede cristalina. À temperatura ambiente, foram observados inicialmente cinco modos nessa região. À medida que a amostra foi resfriada, os picos tornaram-se mais bem definidos e intensos. Como consequência, dois novos modos emergiram até 150 K, conforme apresentado na Figura 10. Ao se aproximar de 130 K, adotou-se um passo de temperatura mais refinado, a fim de investigar com maior detalhe as modificações já esperadas nessa faixa. Observa-se que, ao resfriar de 135 K para 130 K, ocorre uma mudança significativa no perfil dos espectros dessa região. Esse comportamento é particularmente relevante, uma vez que essa faixa espectral é altamente sensível a alterações estruturais, por estar associada a modos externos da rede cristalina.

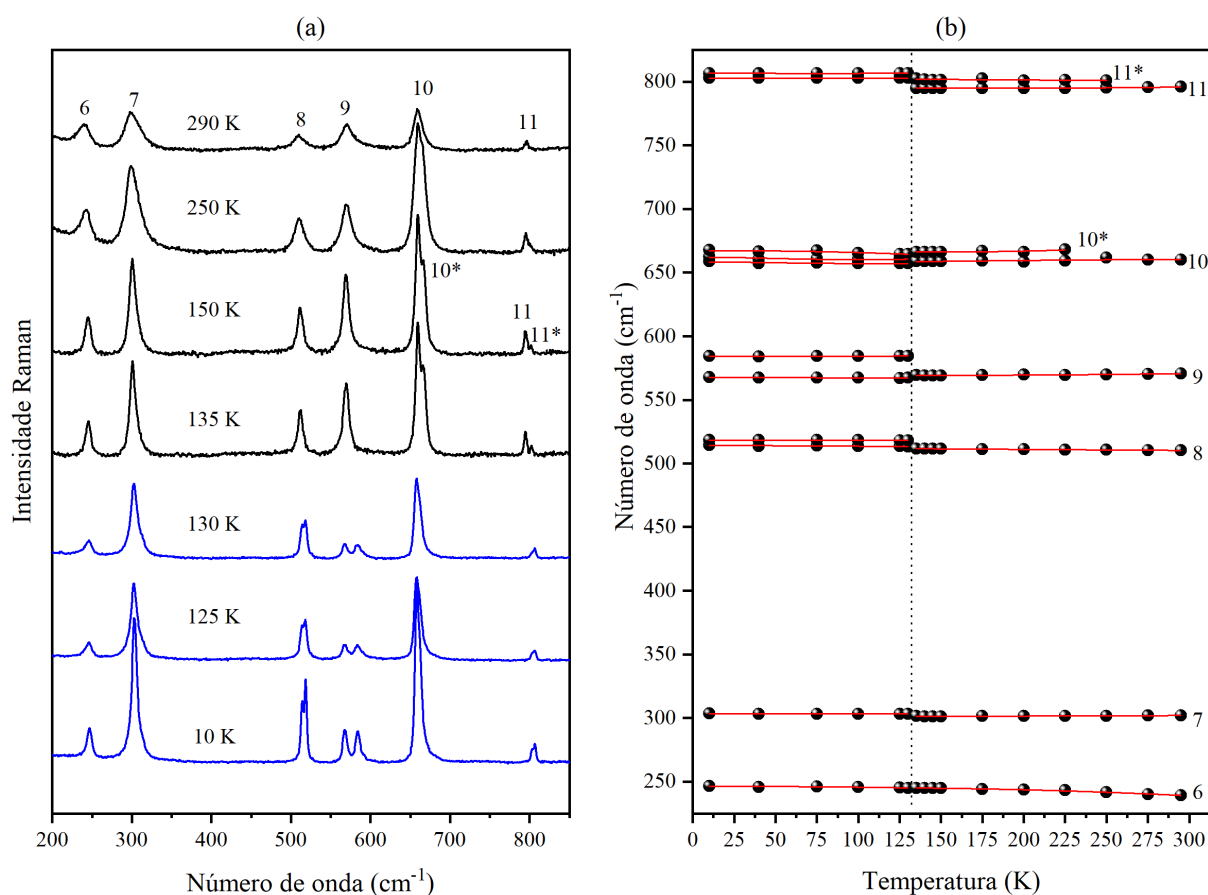
Figura 10: (a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 80 a 200 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 290 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 80 a 200 cm^{-1}



A segunda região, compreendida entre 200 e 850 cm^{-1} , é apresentada na Figura 11.

À temperatura de 290 K, foram observados seis modos, enumerados de 6 a 11. Assim como na região anterior, o resfriamento da amostra resultou em melhor definição dos modos vibracionais, acompanhada pelo surgimento de novos picos e pelo aumento de intensidade das bandas. Entretanto, ao atingir aproximadamente 130 K, observa-se uma mudança nesse comportamento, evidenciada tanto pela redução na intensidade de alguns modos quanto pela duplicação de diversas bandas. Esse comportamento pode ser observado de forma mais clara no gráfico de dependência com a temperatura (Figura 11(b)), no qual os desdobramentos de modos tornam-se evidentes nessa faixa de temperatura, destacando-se, em particular, a região em torno de 575 cm^{-1} , onde o modo atribuído à torção da unidade CCH_2 apresenta alterações significativas. A duplicação das bandas, associada à variação de intensidade, sugere mudanças envolvendo essas unidades moleculares, possivelmente relacionadas a uma reorganização estrutural.

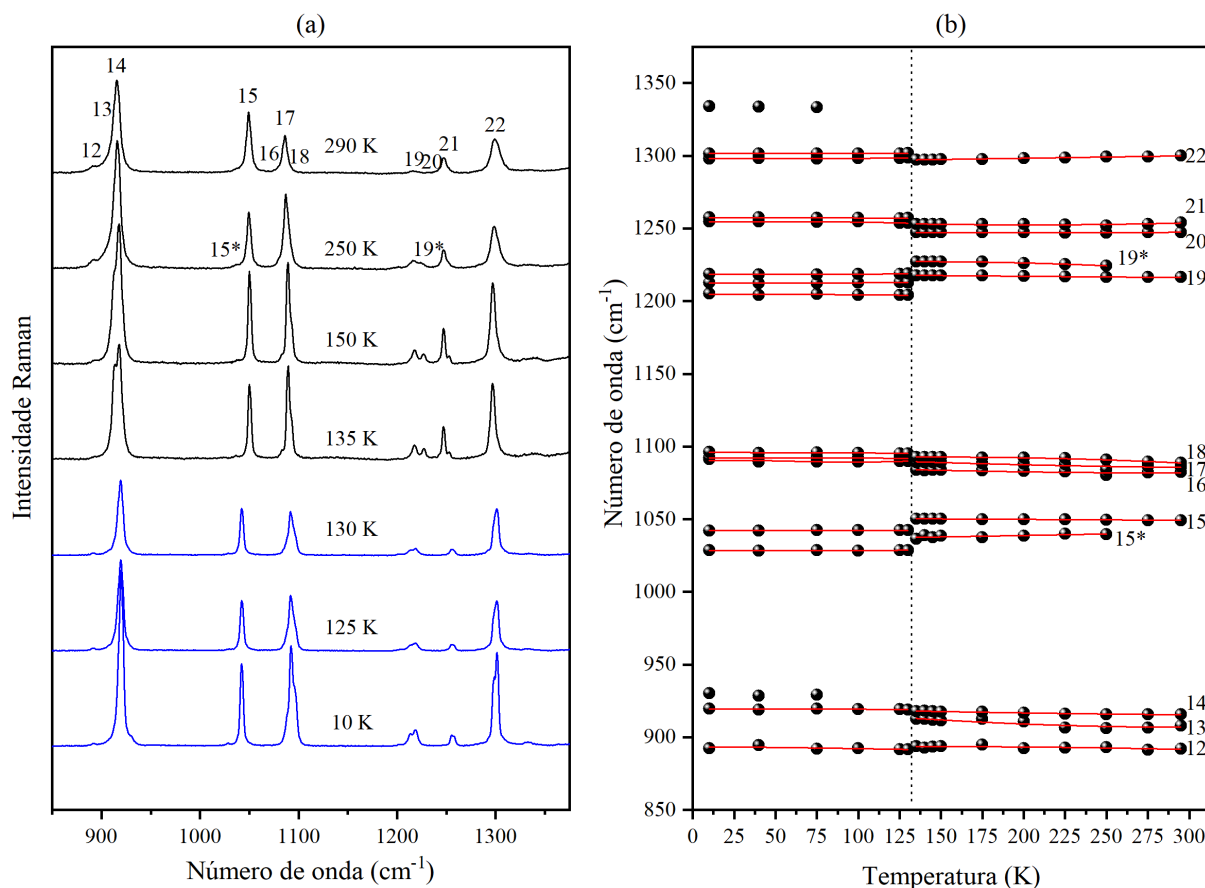
Figura 11: (a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 200 a 850 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 290 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 200 a 850 cm^{-1}



A Figura 12 apresenta a região espectral compreendida entre 850 e 1350 cm^{-1} . À temperatura ambiente, são identificados 11 modos vibracionais nessa faixa. Com a diminuição da temperatura, observa-se um aumento na definição e na intensidade das bandas. Nessa região, predominam modos internos associados a estiramentos das ligações C–C e deformações angulares das unidades CH_2 . Ao atingir aproximadamente 130 K, verifica-se uma descontinuidade no comportamento de todos os modos, conforme evidenciado no gráfico de dependência com a temperatura (Figura 12(b)). Além disso, observa-se o desdobramento de diversas bandas, acom-

panhado por variações em suas intensidades, indicando modificações no ambiente estrutural do sistema.

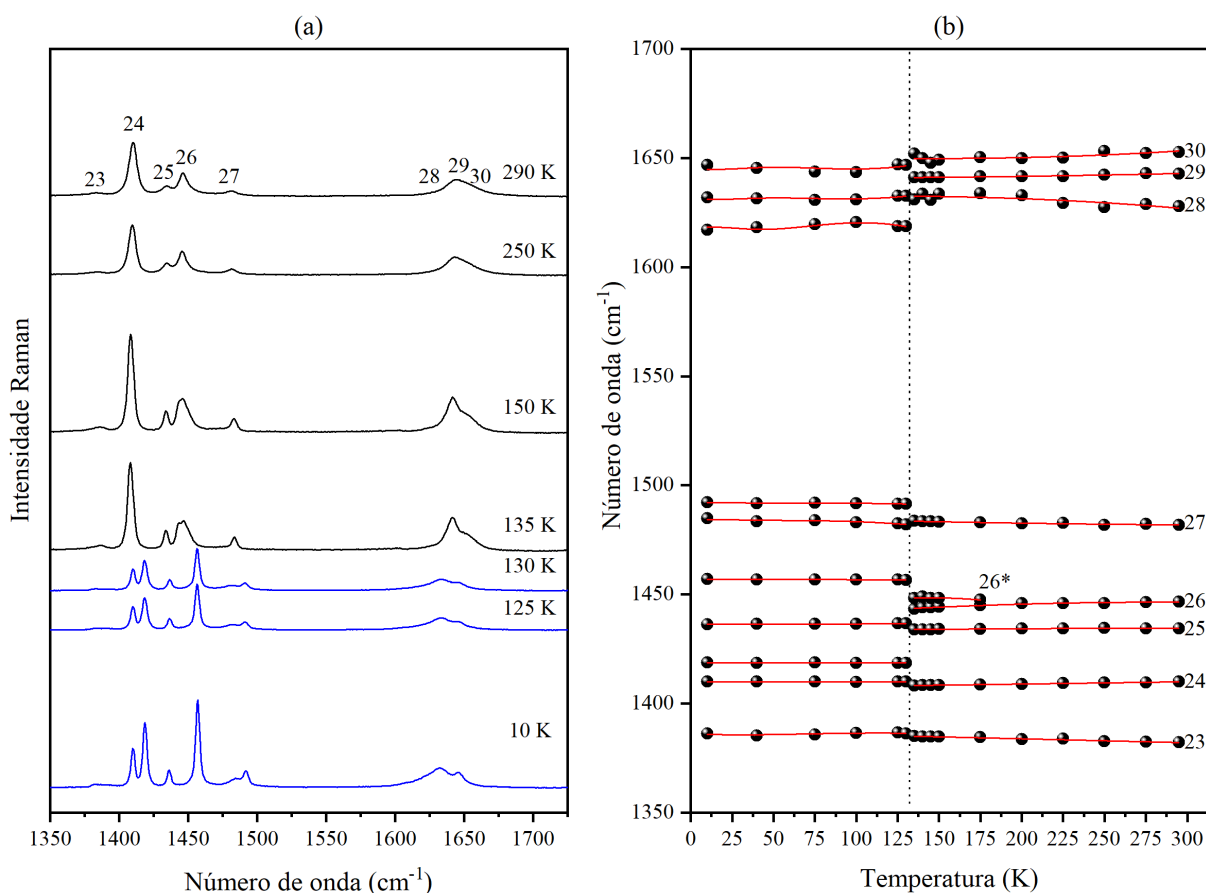
Figura 12: (a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 850 a 1350 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 290 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 850 a 1350 cm^{-1}



A Figura 13 apresenta os espectros na região compreendida entre 1350 e 1700 cm^{-1} . O primeiro grupo de modos nessa faixa está associado a deformações angulares das unidades CH_2 e H-O-C , localizadas entre 1350 e 1500 cm^{-1} . Nessa região, observa-se um desdobramento claro do pico mais intenso a 130 K, seguido por uma acentuada redução em sua intensidade. Além disso, verifica-se o surgimento de novos modos e uma descontinuidade geral no espectro nessa temperatura.

Em números de onda mais elevados, ainda nessa região espectral, encontram-se os modos associados às vibrações da ligação de hidrogênio $\text{O-H}\cdots\text{O}$, os quais apresentam um deslocamento para menores números de onda entre 135 K e 130 K (como pode ser observado na Figura 13(b)), indicando um enfraquecimento abrupto dessas interações.

Figura 13: (a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 1350 a 1750 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 290 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 1350 a 1750 cm^{-1}



A última região analisada compreende o intervalo de 2750 a 3100 cm^{-1} , no qual predominam os modos de estiramento das ligações C–H. Nessa faixa espectral, foram identificados seis modos vibracionais, sendo a maioria concentrada em uma banda larga entre 2900 e 3000 cm^{-1} . Todos os modos nessa região permanecem praticamente inalterados até 135 K, apresentando apenas aumento de intensidade e melhor definição das bandas com o resfriamento, conforme observado na Figura 14(a). Entretanto, ao atingir 130 K, observa-se uma mudança brusca em todo o intervalo analisado, caracterizada por descontinuidades e deslocamentos de praticamente todos os modos para menores números de onda, como evidenciado na Figura 14(b). Todos os coeficientes obtidos a partir do ajuste realizado na construção dos gráficos de número de onda em função da temperatura estão dispostos na Tabela 5.

Figura 14: (a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 80 a 200 cm^{-1} para a temperatura variando de 10 K a 291 K; (b) Gráfico do número de onda vs. temperatura dos modos que aparecem entre 80 a 200 cm^{-1}

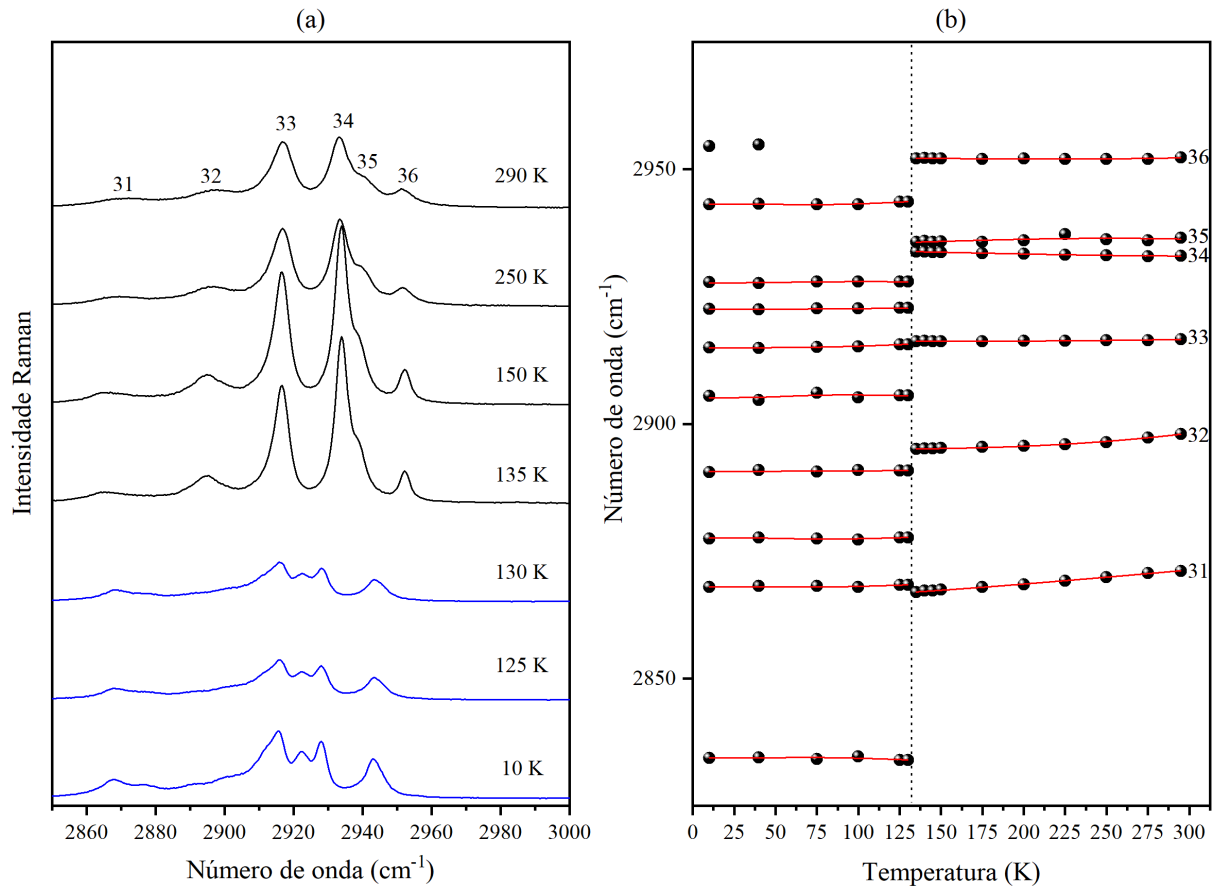


Tabela 5: Coeficientes obtidos a partir de ajustes que descrevem a dependência com a Temperatura dos modos Raman do ácido adípico durante o segundo experimento de baixas temperaturas no intervalo $290\text{ K} < T < 10\text{ K}$

ω_{Exp}	$295\text{ K} \leq T \leq 135\text{ K}$			ω_{Exp}	$130\text{ K} \leq T \leq 10\text{ K}$		
	ω_0	α	β		ω_0	α	β
85	92,7	-0,3	0	87	88,8	0,3	0
92	97,0	-0,1	0	95	96,4	0,5	0
-	-	-	-	100	102,4	0,9	0
108	134,4	-2,1	0	-	-	-	-
120	134,5	-4,5	0	121	121,9	0,3	0
127	141,4	-0,7	0	129	130,6	0,3	0
-	-	-	-	148	150,8	0,7	0
161	170,5	-0,1	0	169	170,1	0,9	0
170	182,3	-0,7	0	173	193,1	0,4	0,1
233	272,0	-3,3	0	236	244,1	0,6	-0,5
242	244,4	0,2	0	245	247,9	0,4	-0,5
299	303,3	-0,5	0	302	302,7	0,1	0
307	329,5	-4,4	0,1	311	310,0	0,6	0,4
509	512,3	-0,1	0	514	514,8	-0,5	0,1

Tabela 5 : continuação da página anterior

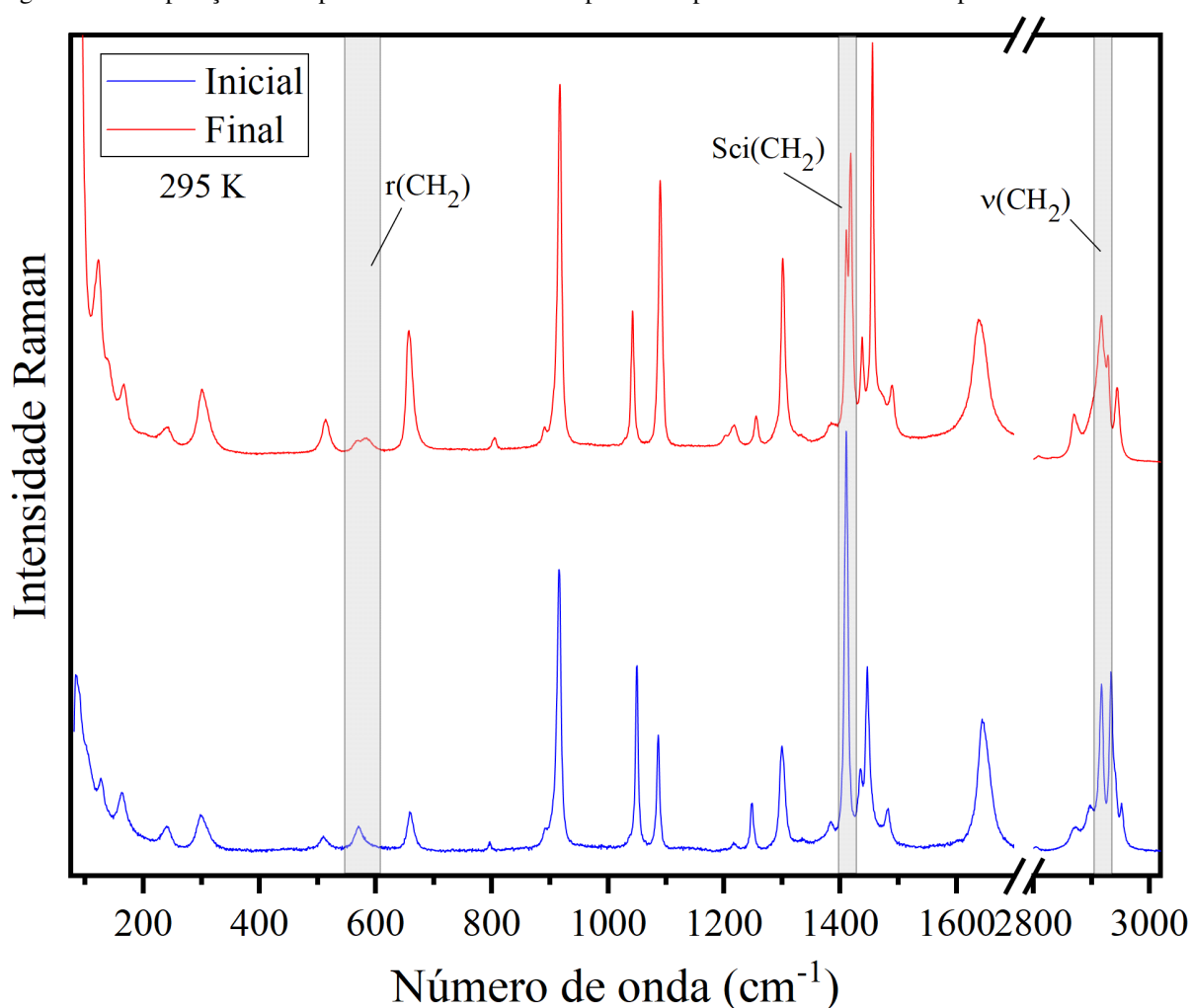
ω_{Exp}	295 K \leq T \leq 135 K			ω_{Exp}	130 K \leq T \leq 10 K		
	ω_0	α	β		ω_0	α	β
-	-	-	-	518	515,5	0,1	0
569	571,2	-0,7	0	567	562,2	3,7	-0,3
578	582,4	-1,0	0	584	584,4	0	0
658	661,1	-0,9	0	659	659,4	-1,4	0,2
666	669,4	-1,3	0	671	673,7	-11,8	1,9
796	791,4	1,6	0	803	803,8	-0,9	0,2
-	-	-	-	806	806,2	0,3	0
890	980,9	-40,0	2,6	891	889,9	2,3	-0,4
907	933,1	-10,2	0,6	919	918,4	1,2	-0,2
915	920,8	-1,3	0	-	-	-	-
1049	1051,2	-0,4	0	1042	1040,9	1,1	-0,2
1086	1091,9	-0,4	-0,1	1086	1083,4	7,1	-1,1
-	-	-	-	1091	1091,1	1,7	-0,3
-	-	-	-	1096	1099,6	3,5	0,7
1217	1221,3	-2,2	0,2	1215	1215,5	-4,1	1,2
1224	1222,3	4,5	-0,6	1219	1216,6	2,2	-0,3
1247	1245,2	1,3	-0,1	1255	1267,7	-14,9	2,8
1251	1250,1	2,2	-0,3	1258	1268,3	-12,3	2,4
1300	1294,9	1,1	0	1298	1309,7	-14,1	2,7
-	-	-	-	1301	1308,9	-9,0	1,7
1382	1386,2	-0,8	0	1387	1384,6	9,8	-0,8
1409	1407,2	0,4	0,1	1409	1410,8	-1,1	0,2
-	-	-	-	1418	1417,9	0,9	-0,2
1434	1432,5	0,8	0	1436	1439,4	-4,1	0,9
1446	1435,1	6,78	-0,6	-	-	-	-
1454	1435,2	10,3	-0,9	1456	1455,8	1,3	-0,3
1480	1486,7	-1,9	0	1483	1504,2	-23,6	4,1
-	-	-	-	1491	1487,2	6,1	-1,3
1646	1646,3	-6,7	1,2	1632	1664,0	-40,9	8,8
1658	4646,3	2,7	0,2	1646	1649,9	-1,8	-0,3
2803	2794,2	6,4	-0,6	2810	2775,3	41,7	-7,4
2869	2852,2	15,3	-2,0	2867	2877,3	-13,3	3,5
-	-	-	-	2877	2904,4	-36,9	8,6
2899	2902,7	-11,2	3,0	2900	2859,5	50,6	-10,2
-	-	-	-	2910	2964,9	-67,5	13,4
2916	2921,3	-5,9	1,1	2916	2916,2	-1,3	0,7
-	-	-	-	2922	2909,9	15,3	-2,9
-	-	-	-	2928	2930,7	-3,5	0,8
2933	2936,3	-2,5	0,3	-	-	-	-
2940	2935,4	3,6	-0,3	2943	2929,1	17,2	-3,0

Tabela 5 : continuação da página anterior

ω_{Exp}	295 K \leq T \leq 135 K			ω_{Exp}	130 K \leq T \leq 10 K		
	ω_0	α	β		ω_0	α	β
2951	2952,5	0	-0,1	-	-	-	-

Após atingir a temperatura de 10 K, a amostra foi aquecida com o objetivo de verificar a reversibilidade das modificações observadas. Como apresentado na Figura 15, a maioria das alterações espectrais mostrou-se reversível. Entretanto, alguns modos associados às vibrações das unidades CH_2 não retornam completamente à sua condição inicial, apresentando diferenças em posição e/ou intensidade. Esse comportamento sugere a ocorrência de possíveis mudanças conformacionais relacionadas a essas unidades moleculares.

Figura 15: Comparação dos espectros Raman antes e depois do experimento em baixas temperaturas.

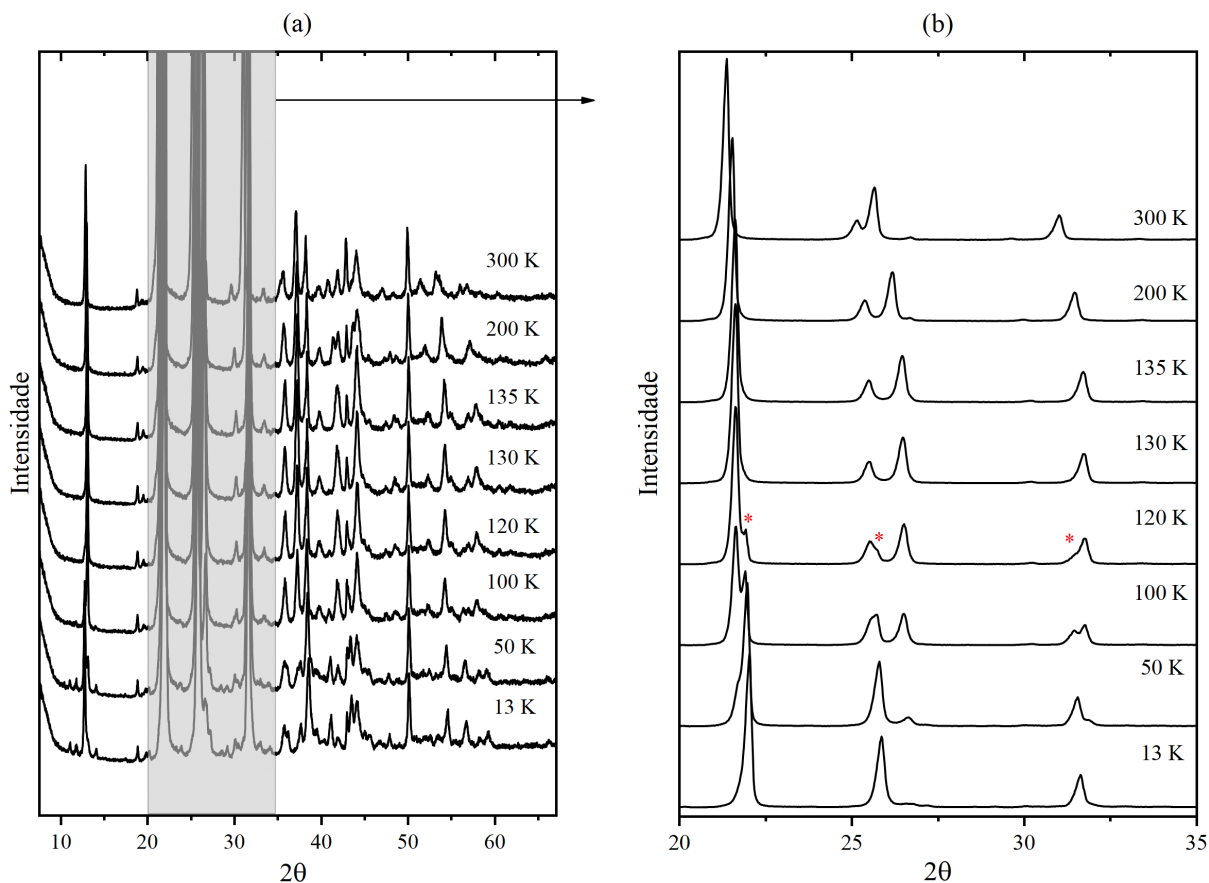


3.2.2 Difração de Raio-X em baixas temperaturas

Para compreender a natureza das modificações indicadas pelos espectros Raman, a evolução estrutural do ácido adípico em função da temperatura foi investigada por difração de raios X de pó. A Figura 16 apresenta padrões de difração selecionados na faixa de temperatura entre 12 e 300 K. Para facilitar a visualização, a região destacada na Figura 16(a) é ampliada

na Figura 16(b), onde se localizam os picos mais intensos. Nessa região, observa-se o surgimento de novos picos a 120 K, indicando uma possível mudança estrutural. Essas modificações ocorrem em uma temperatura inferior à das modificações detectadas por espectroscopia Raman.

Figura 16: Difratogramas do ácido adípico em função da Temperatura.

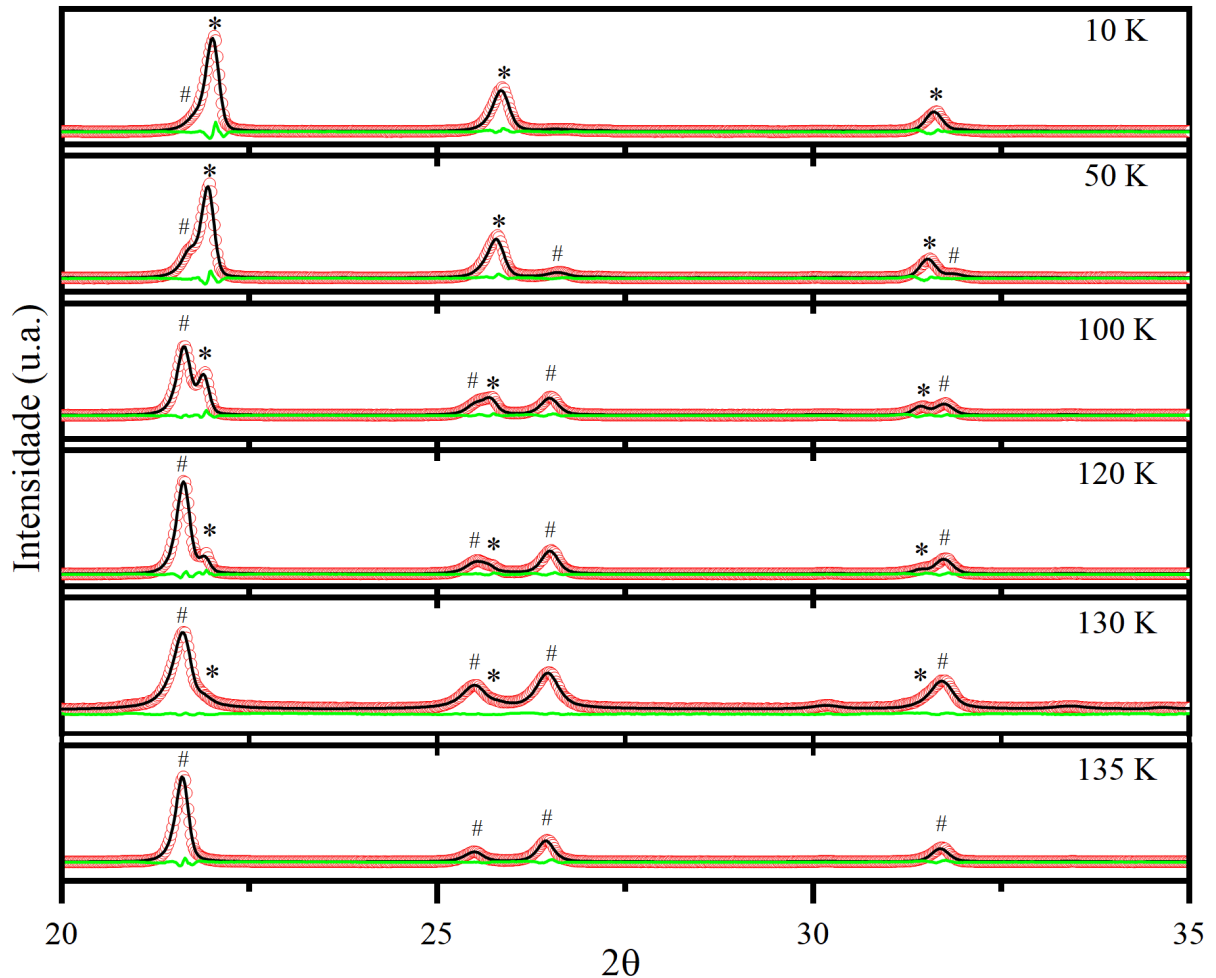


Visando uma análise mais detalhada, foi realizado o refinamento de Rietveld em todos os difratogramas. Uma vez que as temperaturas nas quais ocorrem modificações nos espectros Raman coincidem com a temperatura de transição observada no estudo de referência (Gopalan; Kumaradhas; Kulkarni, 1999), que descreve uma transição de fase monoclinica–monoclinica a 136 K, caracterizada pela triplicação do parâmetro de rede b e pelo consequente aumento do volume da célula unitária, o refinamento foi realizado utilizando os arquivos .cif reportados nesse trabalho. Os difratogramas obtidos até 135 K foram ajustados com sucesso utilizando o modelo estrutural da fase ambiente, permitindo a extração do comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura nesse intervalo. A partir de 130 K, o refinamento não foi possível utilizando apenas o modelo da fase de baixa temperatura. Foi necessário considerar simultaneamente as fases ambiente e de baixa temperatura para obter um ajuste satisfatório.

Os padrões de difração revelam a coexistência da fase ambiente com a fase de baixa temperatura descrita na literatura. Esse comportamento foi incorporado ao refinamento por meio da utilização de ambos os modelos estruturais, cujas proporções variam em função da temperatura. A Figura 17 apresenta refinamentos selecionados em diferentes temperaturas, ilustrando esse comportamento. Observa-se o desaparecimento gradual da fase ambiente à medida

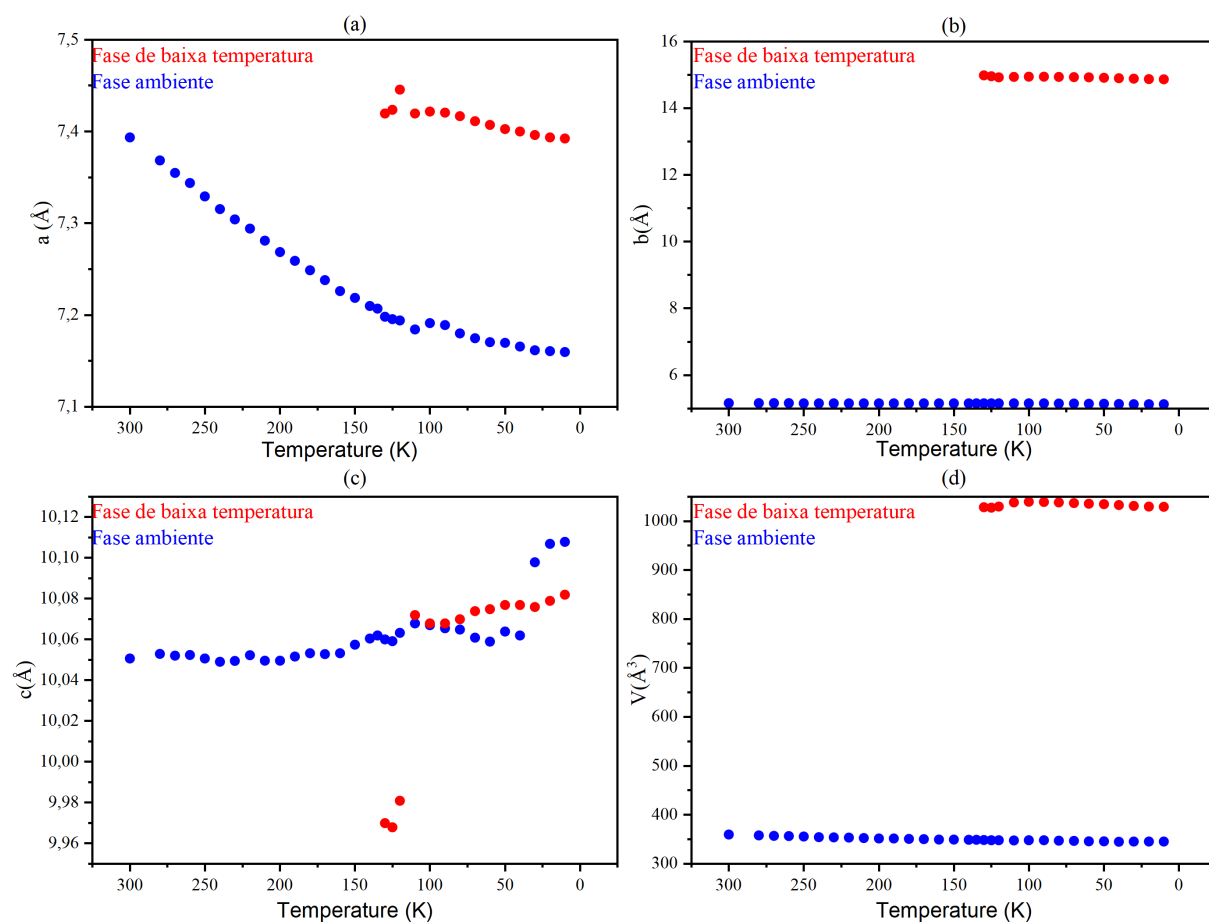
que a temperatura diminui, enquanto os picos referentes à fase de baixa temperatura tornam-se predominantes. Todos os fatores de qualidade do refinamento podem ser encontrados nas Tabelas 8 e 9, localizadas no Apêndice B.

Figura 17: Refinamento Rietveld dos difratogramas obtidos do ácido adípico para temperaturas selecionadas.



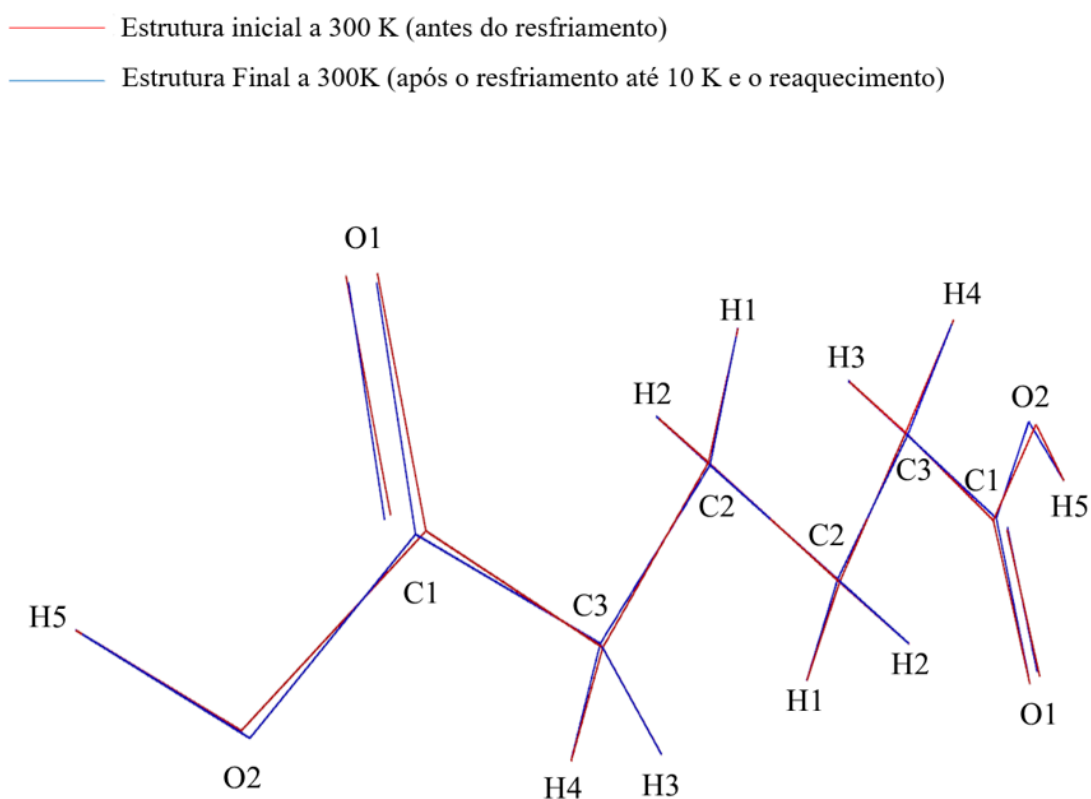
A evolução das concentrações de cada fase em função da temperatura é apresentada na Figura 18. Como mostrado, a coexistência entre as fases ambiente e de baixa temperatura se inicia em 130 K. Com a diminuição da temperatura, a fração da fase ambiente decresce gradualmente, atingindo, em 110 K, uma proporção aproximada de 60:40, ainda com predominância da fase ambiente. Esse comportamento se mantém praticamente inalterado até cerca de 90 K. Abaixo dessa temperatura, a fração da fase ambiente volta a diminuir, enquanto a fase de baixa temperatura passa a predominar, alcançando cerca de 90% a aproximadamente 12 K. Imediatamente após a obtenção do difratograma a 12 K, iniciou-se o processo de aquecimento da amostra. Durante o aquecimento do sistema, observa-se o comportamento inverso. A Figura 19(b) mostra que as frações de fase permanecem praticamente inalteradas até 90 K. Acima dessa temperatura, a fração da fase de baixa temperatura começa a diminuir, desaparecendo completamente a 135 K, quando a amostra retorna integralmente à fase ambiente.

Figura 19: Evolução dos parâmetros rede do ácido adípico em função da temperatura.



Após o retorno à temperatura ambiente, foi possível comparar os arquivos CIF refinados antes e após o resfriamento. A Figura 20 apresenta a sobreposição das estruturas, na qual se observam pequenas diferenças entre elas. Essas diferenças são consistentes com as alterações observadas nos espectros Raman, uma vez que estão associadas a deformações na cadeia carbônica. Os ângulos de ligação das moléculas de ácido adípico, antes e depois do resfriamento, estão disponíveis na Tabela 10 do Apêndice C.

Figura 20: Comparação da estrutura do ácido adípico antes e depois do resfriamento.



3.2.3 Discussão dos resultados

O experimento de espectroscopia Raman em baixas temperaturas realizado com o ácido adípico forneceu resultados compatíveis com os reportados na literatura, na qual uma transição de fase por volta de 130 K já havia sido observada (Ohki; Nakamura; Chihara, 1988; Gopalan; Kumaradhas; Kulkarni, 1999). Ao focar em um dos fragmentos resultantes da quebra do cristal, foi possível observar mudanças significativas no espectro Raman, caracterizando o surgimento de uma nova fase.

Com base nesses resultados, foram realizadas medidas de difração de raios X no cristal macerado, as quais revelaram a coexistência de fases abaixo da temperatura de transição. Esse comportamento indica que a transição não ocorre de maneira homogênea, de modo que, mesmo a 12 K, ainda há frações da amostra na fase ambiente.

Outra característica evidenciada pela difração de raios X é que, ao retornar à tem-

peratura ambiente, a molécula apresenta indícios de uma leve distorção estrutural. Esse fato também é corroborado pela espectroscopia Raman, por meio de mudanças em modos vibracionais associados às unidades CH_2 .

3.3 Resultados obtidos em função da pressão

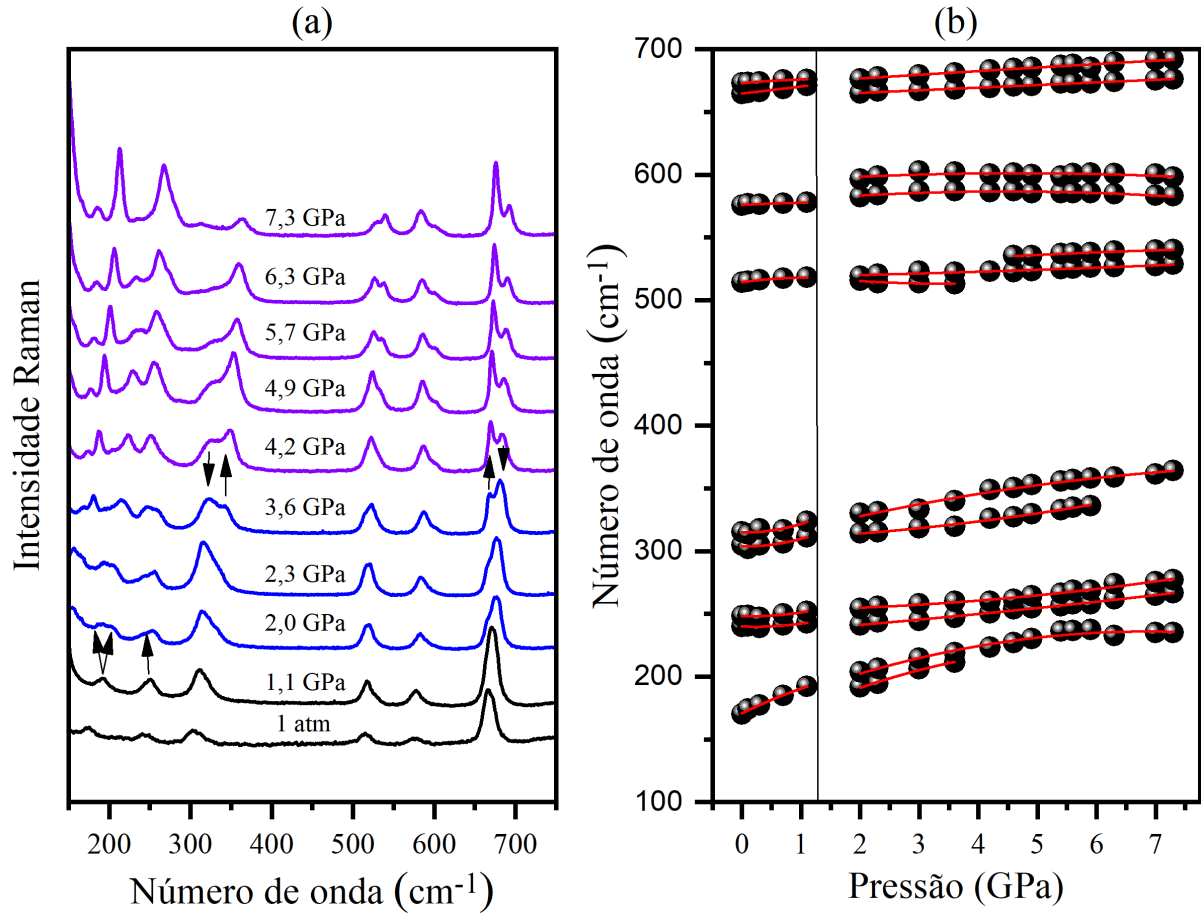
Nesta seção, são analisados os dois experimentos de espectroscopia Raman realizados em função da pressão. A apresentação dos resultados segue a ordem cronológica em que os experimentos foram conduzidos, bem como as motivações que orientaram cada etapa do estudo.

3.3.1 Experimento de espectroscopia Raman - Witec

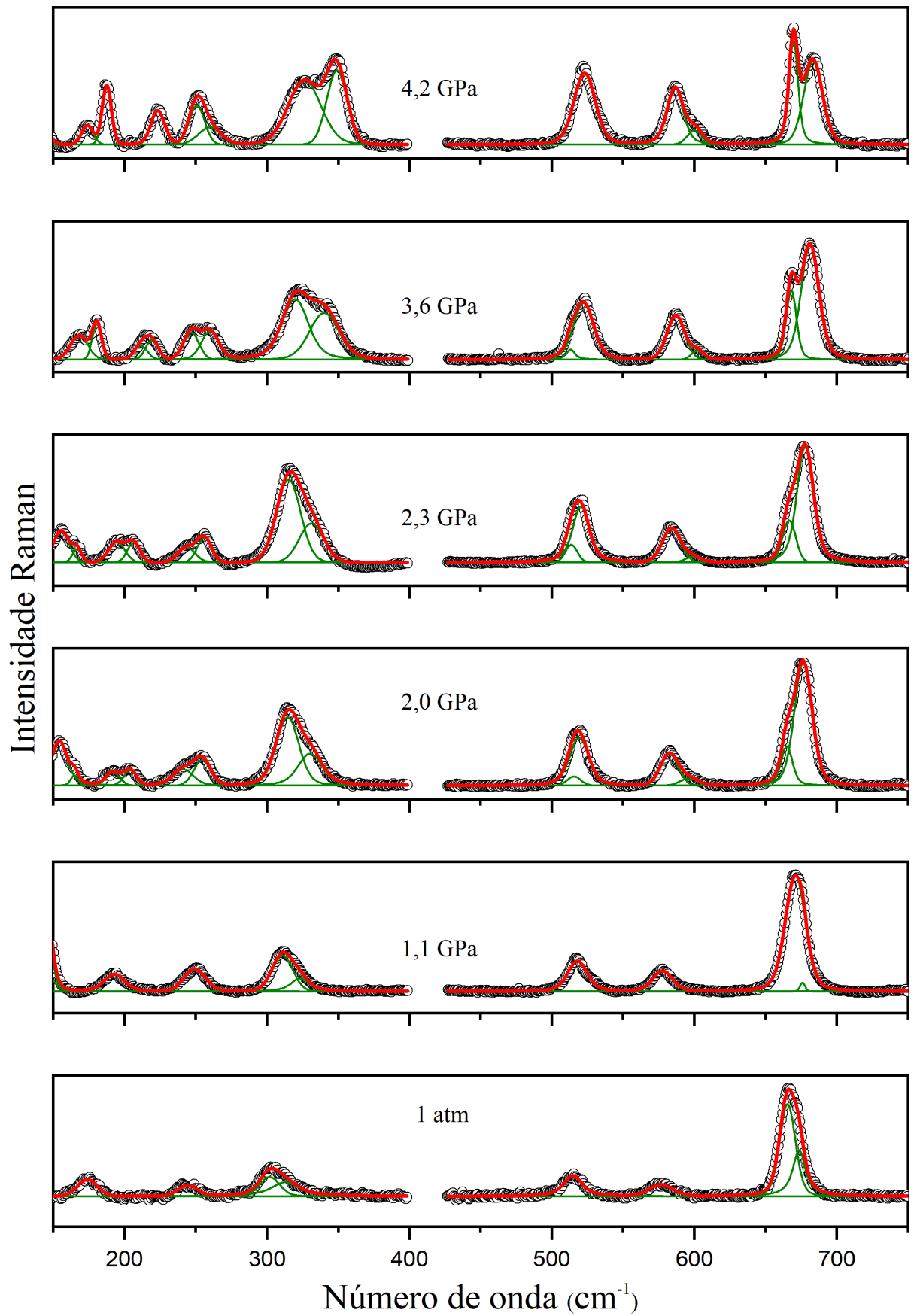
Inicialmente, foram realizadas medidas na faixa de 80 a 3000 cm^{-1} , comprimindo a amostra até aproximadamente 7,3 GPa, utilizando uma célula de pressão do tipo Merrill–Bassett, a qual emprega três parafusos para o aumento da pressão, como descrito na Seção 2.1.2. Os espectros Raman foram obtidos por meio de um espectrômetro WITec Alpha 300R. No entanto, devido ao filtro do laser, apenas bandas Raman acima de 150 cm^{-1} puderam ser analisadas com precisão, uma vez que o espectro é cortado abruptamente em torno de 80 cm^{-1} , prejudicando a visualização dos modos vibracionais localizados nessa região.

A primeira região analisada compreende o intervalo de 150 a 750 cm^{-1} , conforme mostrado na Figura 21. Nessa região, são observados nove modos vibracionais à pressão ambiente. O espectro se mantém estável até 1,1 GPa. A partir desse valor, algumas modificações passam a ser observadas. A banda inicialmente localizada em torno de 175 cm^{-1} , associada aos modos de rede, aparenta se dividir, como indicado na Figura 21(a). Um desdobramento adicional também é observado na região entre 500 e 600 cm^{-1} , associada a deformações dos grupos CH_2 . Além disso, a Figura 21(b) evidencia descontinuidades nos demais modos dessa região.

Figura 21: (a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 150 a 750 cm^{-1} para a pressão variando de 1 atm a 7,3 GPa; (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 150 a 750 cm^{-1}



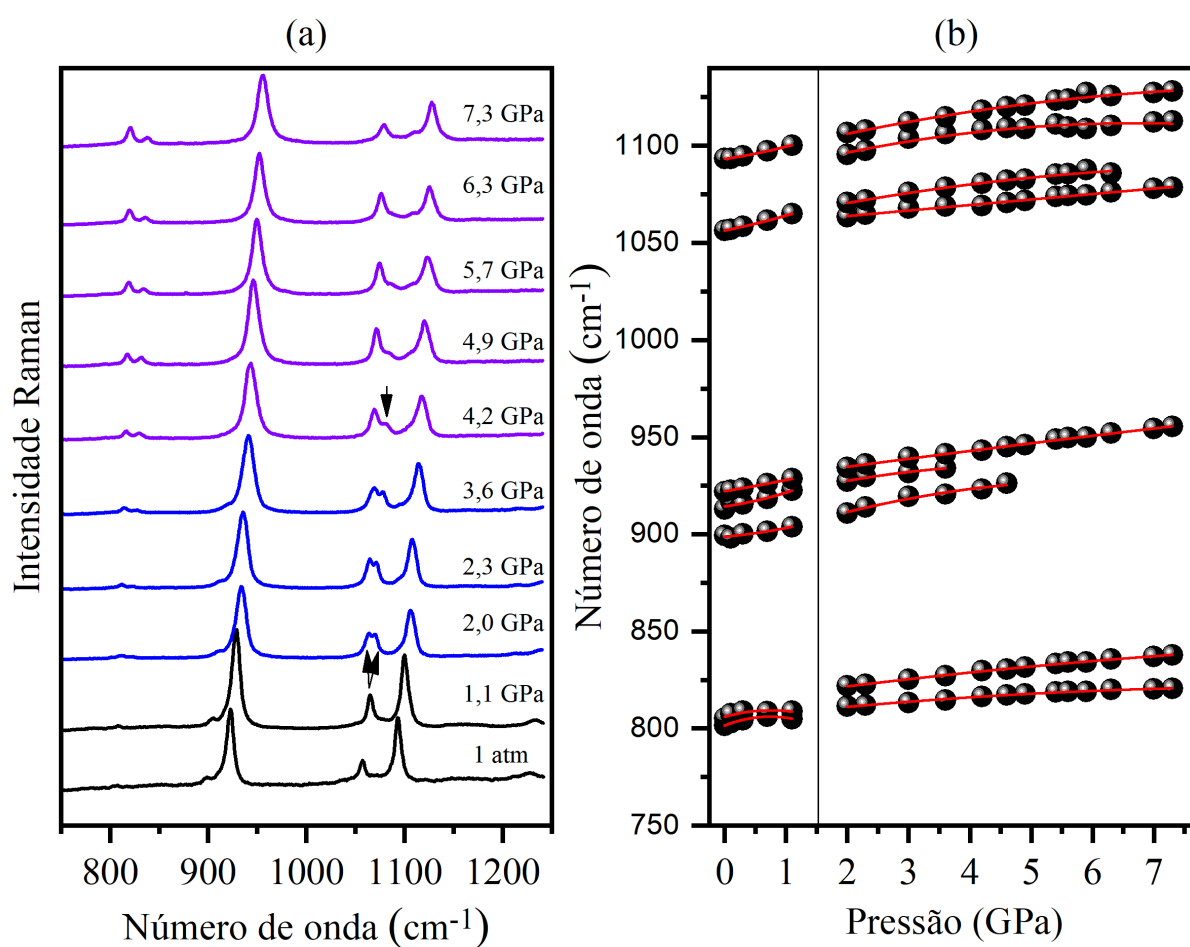
À medida que a pressão continua a aumentar, novas modificações são observadas. O espectro a 4,2 GPa apresenta duas inversões de intensidade nessa região. A primeira ocorre em torno de 300 cm^{-1} e envolve dois modos associados a deformações da cadeia de carbonos. A segunda é observada próxima de 650 cm^{-1} , onde se localizam vibrações do tipo tesoura do grupo carbonila. Essas alterações estão indicadas por setas na Figura 21(a). Para facilitar a visualização das modificações induzidas com o aumento da pressão, a Figura 22 apresenta os ajustes realizados para pressões antes e depois de cada faixa de pressão que apresentou modificações nas assinaturas espectrais.

Figura 22: Ajuste dos espectros Raman em pressões selecionadas no intervalo de 150 a 750 cm^{-1} a

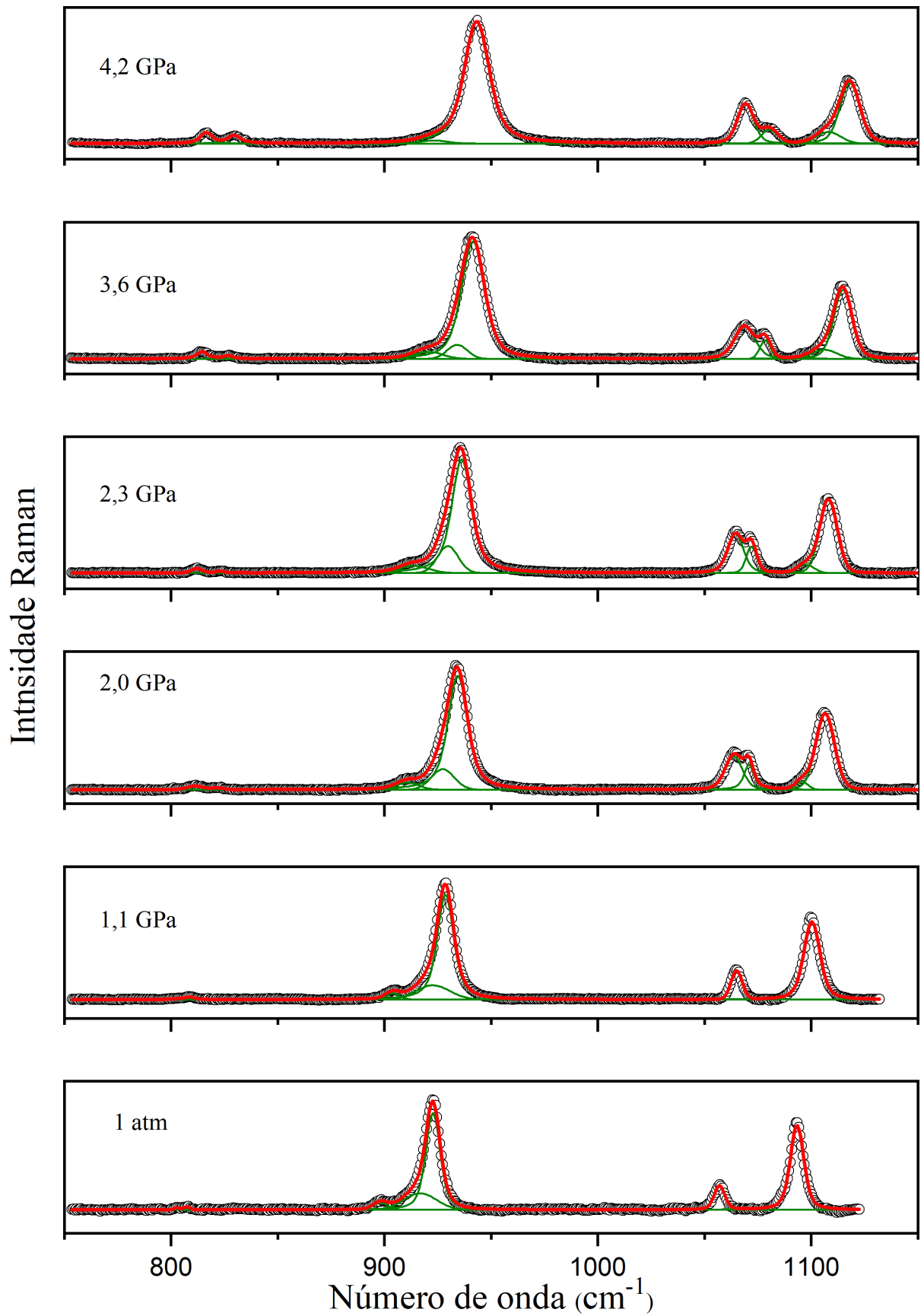
A Figura 23 apresenta os espectros Raman obtidos na faixa de 750 a 1250 cm^{-1} . Assim como na região anterior, os espectros se mantêm estáveis até 1,1 GPa, quando ocorre um aumento súbito da pressão. Em condições ambiente, são observados sete modos Raman. Após o aumento de 1,1 GPa para 2,0 GPa, observa-se o desdobramento de uma banda centrada em aproximadamente 1050 cm^{-1} , atribuído a uma combinação de estiramentos C–C, movimentos de balanço do grupo CH_2 e deformações do grupo OH.

Adicionalmente, descontinuidades nessa faixa de pressão também são observadas, como nos modos ao redor de 800 cm^{-1} , associados a vibrações do tipo *rocking* da unidade CH_2 , conforme ilustrado na Figura 23(b).

Figura 23: (a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 750 a 1250 cm^{-1} para a pressão variando de 1 atm a 7,3 GPa; (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 750 a 1250 cm^{-1}

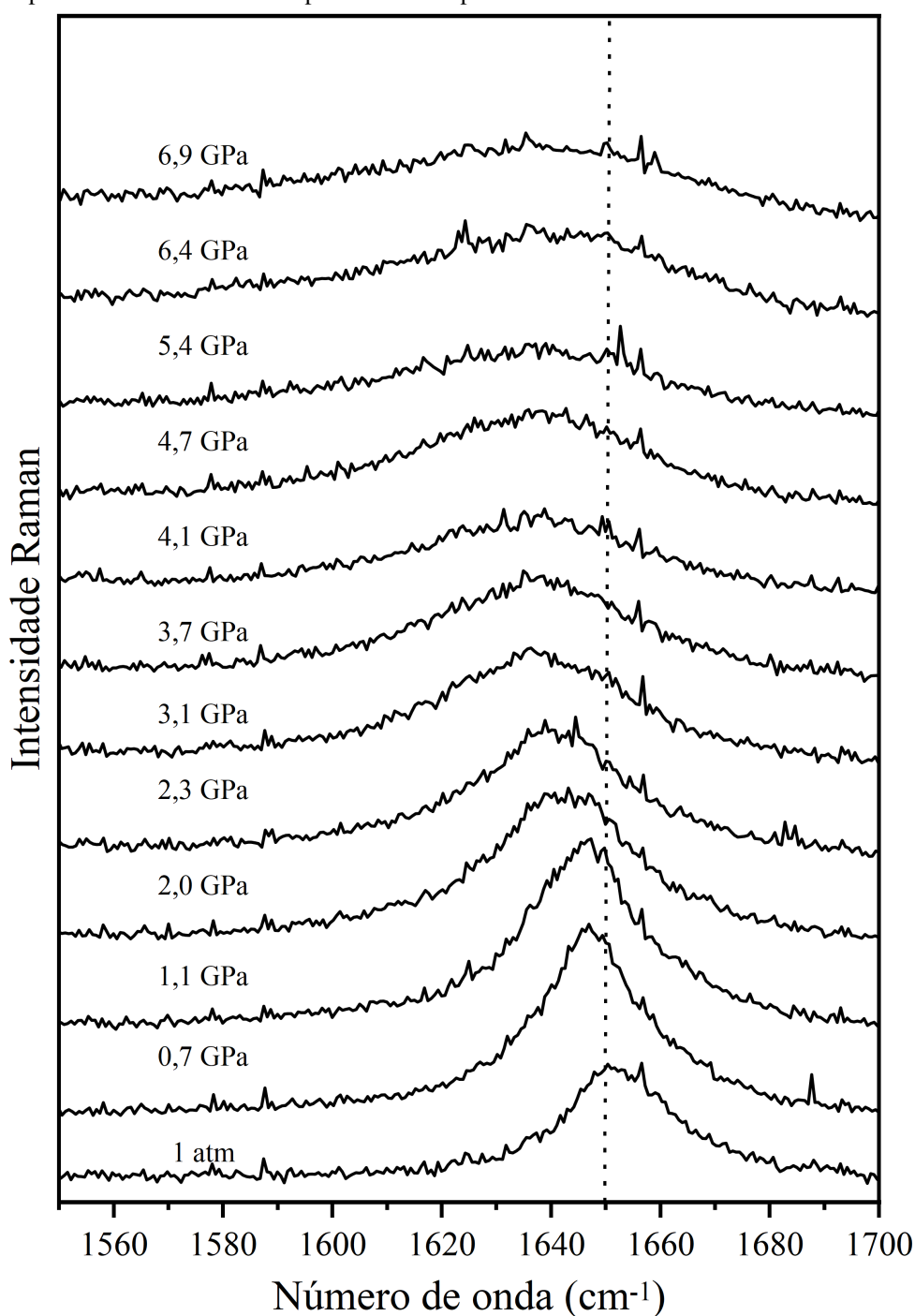


Os ajustes de alguns espectros Raman nessa região são apresentados na Figura 24. Neles, evidencia-se o desdobramento do modo em torno de 1050 cm^{-1} , que, em condições ambiente, era bem descrito por um único pico. Além disso, observa-se o surgimento de um ombro na banda seguinte, centrada em torno de 1100 cm^{-1} . Todos esses modos Raman estão associados a vibrações envolvendo unidades de CH_2 .

Figura 24: Ajuste dos espectros Raman em pressões selecionadas no intervalo de 750 a 1250 cm^{-1} 

As regiões espectrais entre 1250–1500 e 2700–3000 cm^{-1} foram fortemente afetadas por contribuições do meio transmissor de pressão e do sinal do diamante, o que impediu uma análise mais detalhada desses intervalos. Por outro lado, na faixa entre 1550 e 1700 cm^{-1} , observa-se uma banda larga, atribuída a deformações ao longo da ligação de hidrogênio O–H...O, bem como a estiramentos C=O, o que desperta interesse especial quanto à estabilidade estrutural do sistema. A Figura 25 apresenta os espectros correspondentes a essa região. Observa-se um deslocamento para menores números de onda, sugerindo um enfraquecimento das ligações envolvidas.

Figura 25: Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 1550 a 1700 cm^{-1} .



Os coeficientes obtidos a partir dos ajustes de todas as bandas Raman estão apresentados na Tabela 6. Foi aplicado um ajuste polinomial de segunda ordem, com o objetivo de identificar possíveis descontinuidades no comportamento de cada modo vibracional com o aumento da pressão.

Tabela 6: Coeficientes obtidos a partir de ajustes polinomiais de segunda ordem que descrevem a dependência com a pressão dos modos Raman do ácido adípico durante o primeiro experimento de compressão, no intervalo $0,1 \text{ GPa} < P < 7,3 \text{ GPa}$, utilizando a relação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$.

ω_{exp}	0,1 GPa $\leq P \leq$ 1,1 GPa			ω_{exp}	2,0 GPa $\leq P \leq$ 7,3 GPa		
	ω_0	α	β		ω_0	α	β
170	177,9	22,8	-0,33	181	151,2	23,8	-1,9
-	-	-	-	203	169,0	19,5	-1,4
239	240,0	-1,8	4,0	241	233,6	3,5	0,1
248	248,1	-1,0	4,1	254	252,8	0,2	0,4
304	303,3	-0,7	6,8	314	308,7	1,6	0,5
315	315,0	-1,0	7,8	330	305,2	12,6	-0,6
514	514,4	6,1	-2,5	515	526,5	-8,0	1,2
-	-	-	-	519	518,0	0,9	0,1
575	575,9	2,5	-0,8	535	518,9	4,5	-0,2
-	-	-	-	582	576,2	4,6	-0,5
664	664,7	5,4	0,2	596	592,7	3,6	-0,4
672	672,9	4,3	-1,4	664	660,9	2,1	0,0
-	-	-	-	676	670,4	3,2	0,0
801	801,5	12,4	-8,3	811	804,7	3,6	-0,2
805	806,0	8,9	-5,9	822	812,3	4,5	-0,1
899	898,7	2,6	1,9	910	892,6	11,1	-0,9
912	914,3	4,4	2,7	927	912,9	9,2	-0,9
921	922,0	5,9	0,1	934	926,2	4,4	0,0
1056	1056,4	6,3	-5,9	1063	1058,0	2,9	0,0
-	-	-	-	1070	1057,7	7,2	-0,4
1093	1093,2	4,7	1,7	1095	1080,9	9,2	-0,7
-	-	-	-	1106	1091,2	8,4	-0,4

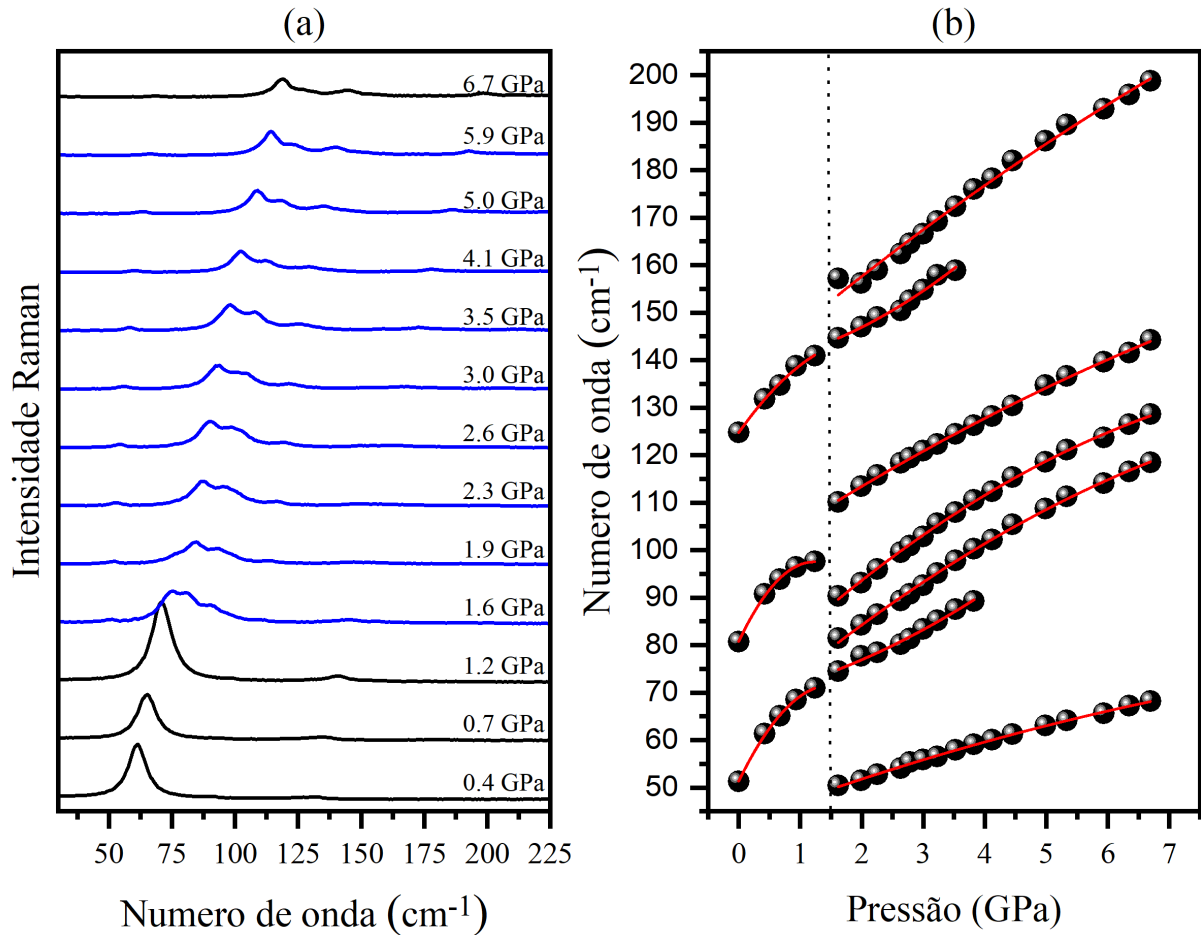
3.3.2 Experimento de espectroscopia Raman - T64000

O primeiro experimento forneceu fortes indícios de uma possível transição de fase ao se comprimir a amostra de 1,1 para 2,0 GPa, conforme observado na seção anterior. Modificações em 4,2 GPa também foram observadas. Diante disso, um segundo experimento foi realizado com o objetivo de acessar modos de baixo número de onda, permitindo a investigação dos modos de rede, diretamente relacionados à estabilidade do cristal, bem como uma análise mais detalhada do intervalo de pressão entre 1,1 e 2,0 GPa. Para garantir um maior controle da pressão, foi utilizada uma célula panorâmica do tipo membrana, como descrito na Seção 2.1.2.

O novo experimento forneceu espectros na faixa de 15 a 225 cm^{-1} , conforme apresentado na Figura 26. Em condições ambiente, observa-se uma única banda Raman intensa e

aparentemente simétrica em torno de 55 cm^{-1} . Esse modo se mantém estável até aproximadamente 1,2 GPa. Na medida seguinte, em 1,6 GPa, observa-se a separação dessa banda intensa em três modos de menor intensidade, como ilustrado na Figura 26(a). Após essa pressão, a amostra voltou a ser comprimida até 6,7 GPa, e não foram observadas grandes modificações.

Figura 26: (a) Espectros Raman do ácido adípico na faixa espectral 15 a 225 cm^{-1} para a pressão variando de 1 atm a 7,3 GPa; (b) Gráfico do número de onda vs. pressão dos modos que aparecem entre 15 a 225 cm^{-1} .



A Figura 27 apresenta alguns espectros ajustados nessa região, evidenciando as mudanças observadas. Os coeficientes obtidos a partir dos ajustes de todas as bandas Raman estão apresentados na Tabela 7 e foram determinados utilizando as mesmas configurações do experimento anterior. Todas as modificações observadas corroboram a hipótese inicial de uma mudança estrutural nessa faixa de pressão. Para pressões superiores, os espectros dessa região permanecem estáveis.

Figura 27: Ajuste dos espectros Raman em pressões selecionadas no intervalo de 15 a 225 cm^{-1}

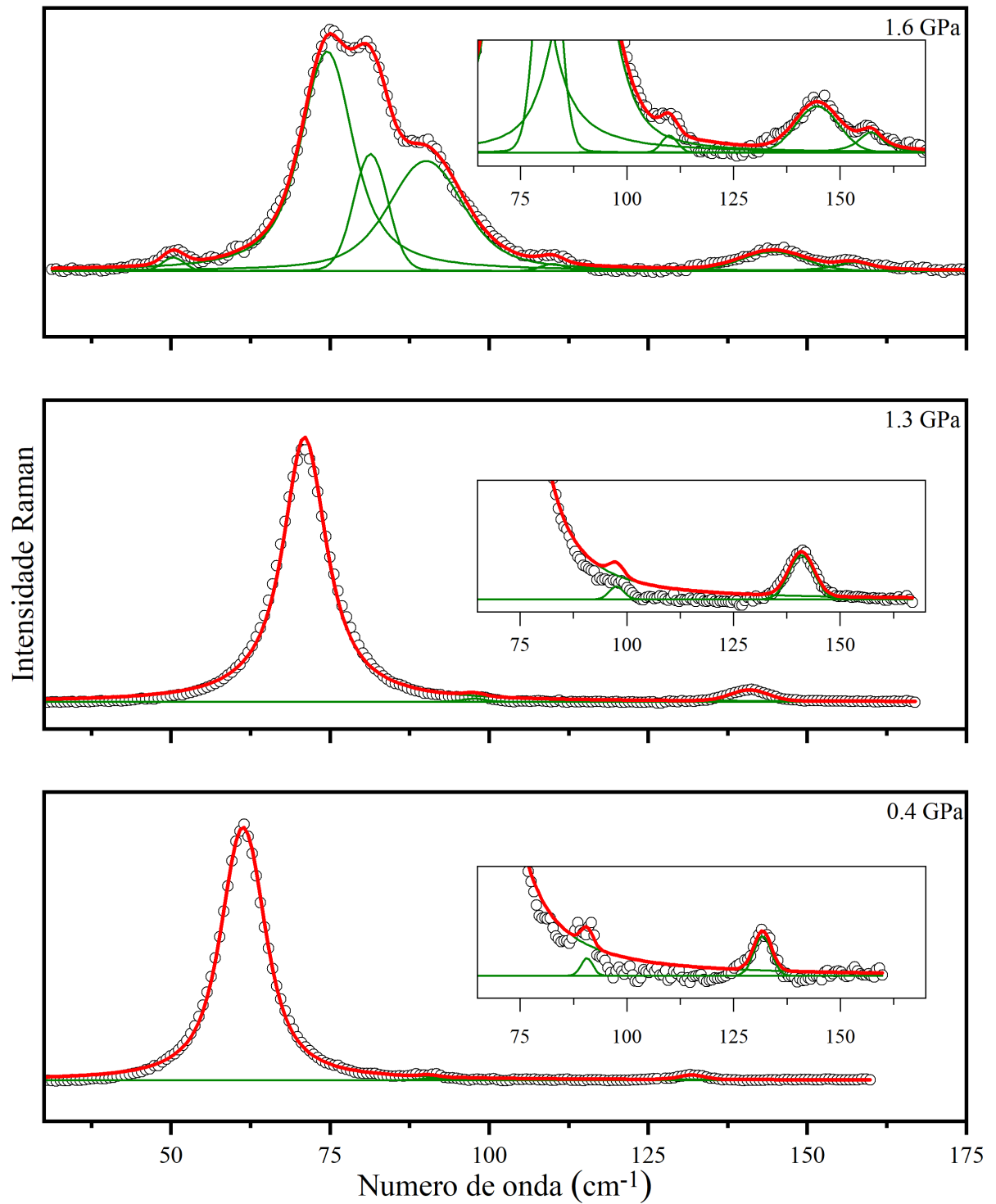


Tabela 7: Coeficientes obtidos a partir de ajustes polinomiais de segunda ordem que descrevem a dependência com a pressão dos modos Raman do ácido adípico durante o primeiro experimento de compressão, no intervalo $0,1 \text{ GPa} < P < 6,9 \text{ GPa}$, utilizando a relação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$.

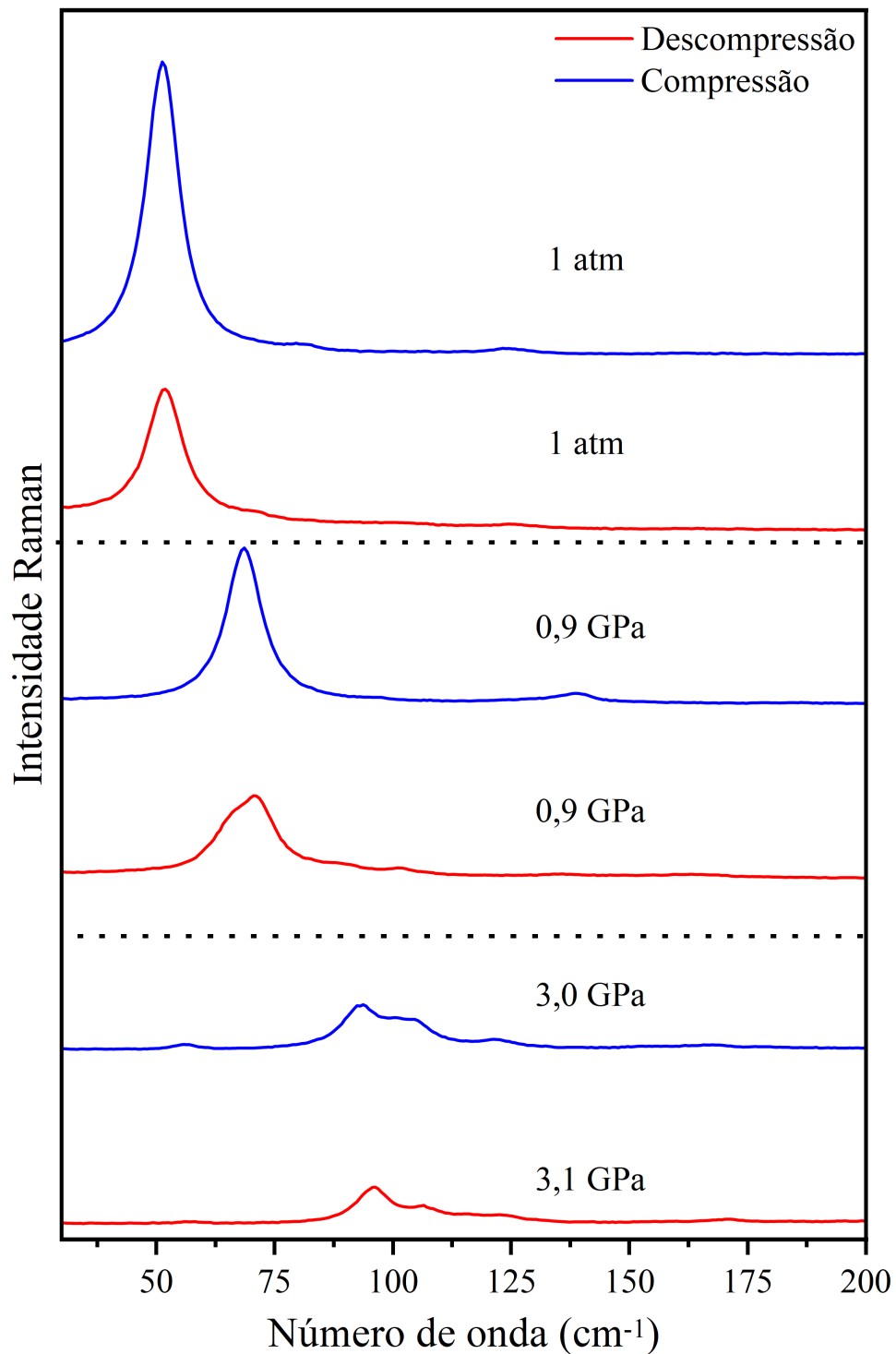
ω_{exp}	$0,1 \text{ GPa} \leq P \leq 1,4 \text{ GPa}$			ω_{exp}	$1,6 \text{ GPa} \leq P \leq 6,9 \text{ GPa}$		
	ω_0	α	β		ω_0	α	β
-	-	-	-	50	42,7	4,85	0,2

Tabela 7 continuação da página anterior

ω_{exp}	0,1 GPa \leq P \leq 1,4 GPa			ω_{exp}	1,6 GPa \leq P \leq 6,9 GPa		
	ω_0	α	β		ω_0	α	β
51	51,4	26,6	-8,7	74	68,4	2,8	0,7
80	80,8	27,3	11,2	-	-	-	-
-	-	-	-	81	63,4	11,3	0,5
-	-	-	-	90	70,9	12,5	0,6
-	-	-	-	110	97,1	8,6	0,2
124	124,7	18,3	-4,1	144	138,5	1,9	1,1
-	-	-	-	157	136,4	11,1	0,3

Imediatamente após a etapa de compressão, iniciou-se o processo de descompressão. Durante esse procedimento, alguns espectros Raman foram coletados para investigar o comportamento da amostra ao retornar à pressão ambiente. A Figura 28 apresenta uma comparação entre o espectro obtido durante a compressão e aqueles registrados durante a descompressão. Observa-se que, a 0,9 GPa, a amostra ainda não recupera seu estado estrutural inicial, indicando a presença de histerese durante o processo de compressão/descompressão. Ao final do experimento, entretanto, todas as modificações se mostraram reversíveis, e o cristal de ácido adípico retornou à sua estrutura original em condições ambientes.

Figura 28: Comparação entre os espectros Raman do ácido adípico obtidos durante a compressão (linha azul) e a descompressão (linha vermelha).



3.3.3 Discussão dos resultados

Os resultados obtidos em ambos os experimentos de espectroscopia Raman em altas pressões apresentaram fortes indícios de uma transição de fase estrutural por volta de 1,6 GPa. Modificações semelhantes foram observadas anteriormente em um estudo envolvendo a malonamida, no qual mudanças abruptas nos espectros Raman, associadas aos modos de rede, foram relacionadas a uma transição de fase atribuída à reorganização das ligações de hidrogênio (Yan

et al., 2017). Para o ácido adípico, a Figura 25 mostra um deslocamento para menores números de onda dos modos localizados em torno de 1650 cm^{-1} , indicando um enfraquecimento das ligações envolvidas nessas vibrações. Esses modos estão relacionados a $\delta(\text{O-H}\cdots\text{O})$ e $\nu(\text{C=O})$. Como esses grupos estão diretamente envolvidos em ligações de hidrogênio, as mudanças nessa região espectral corroboram a hipótese de um rearranjo da rede de ligações de hidrogênio.

Novas mudanças foram observadas nos modos internos, relacionados às vibrações intramoleculares acima de 4,0 GPa. Tais modificações podem estar associadas a uma mudança conformacional na estrutura cristalina, uma vez que não são observadas alterações significativas nos modos externos nessa faixa de pressão. Todas as mudanças observadas se mostraram reversíveis ao fim do experimento.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível descrever em detalhe o comportamento do ácido adípico em baixas temperaturas por meio da combinação de técnicas experimentais, como espectroscopia Raman e difração de raios X, aliadas a análises computacionais baseadas em cálculos de DFT, que auxiliaram na interpretação dos resultados. Dessa forma, foi possível consolidar conhecimentos prévios e aprofundar a compreensão sobre o comportamento do ácido adípico em baixas temperaturas.

Durante a aquisição dos espectros Raman, observou-se a fragmentação do cristal quando a amostra foi resfriada de 135 para 130 K. Nesse intervalo de temperatura, ao focar em um dos fragmentos que permaneceu acessível, foram detectadas mudanças significativas no espectro, indicando a ocorrência de uma transição de fase. A transição observada coincide com a reportada na literatura, a qual descreve uma transição monoclinica–monoclinica, na qual um dos eixos da célula unitária triplica de comprimento.

A difração de raios X possibilitou uma investigação mais aprofundada desse fenômeno. A análise dos difratogramas do pó policristalino revelou a coexistência de fases abaixo do ponto crítico, a qual persiste até aproximadamente 10 K. Esse comportamento mostrou-se completamente reversível, uma vez que a fase de baixa temperatura desaparece quando a temperatura retorna a 135 K. Durante o aquecimento, as moléculas de ácido adípico tornam-se ligeiramente distorcidas, em concordância com as alterações observadas nos espectros Raman, embora a simetria cristalina original seja preservada.

Esse fenômeno levanta questionamentos quanto à estabilidade da fase em baixas temperaturas, uma vez que sua transformação parece não ocorrer de maneira homogênea. Esse fato pode ajudar a explicar a fratura do cristal ao atingir a temperatura de transição.

O comportamento do ácido adípico sob altas pressões também foi explorado. Mudanças significativas nos modos de rede, seguidas por descontinuidades e pelo aparecimento de novas bandas nos modos vibracionais internos, indicaram a ocorrência de uma transição de fase estrutural em torno de 1,6 GPa, associada a uma quebra de simetria da estrutura cristalina.

Em 4,2 GPa, foram identificadas variações nas intensidades de alguns modos internos, incluindo inversões de intensidade e o desaparecimento de modos. Os modos vibracionais da rede cristalina mantêm-se estáveis nessa faixa de pressão. Dessa forma, essas alterações podem indicar uma possível modificação conformacional das moléculas no interior da célula unitária. Durante a descompressão, todas as mudanças foram revertidas, com uma pequena histerese observada.

A amostra de ácido adípico mostrou-se bastante resistente à pressão. Em aproximadamente 7 GPa, próximo ao limite hidrostático do fluido utilizado como meio transmissor de pressão, o sinal Raman aparentou ganhar intensidade. Dessa forma, é de interesse, em trabalhos futuros, expandir este estudo para pressões mais elevadas, utilizando um meio transmissor de pressão adequado a essas condições.

Uma possível correlação entre a fase de baixas temperatura e a fase observada em altas pressões também poderá ser explorada em estudos futuros, por meio de medidas de difração de raios X em altas pressões.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, K.; FLURCHICK, K. M.; VALENZANO, L. A hybrid density functional study on the effects of pressure on paracetamol and aspirin polymorphs. **Computational and Theoretical Chemistry**, Elsevier, v. 1062, p. 90–98, 2015.
- AFANAS' EVA, G. *et al.* Composition, stability, and structure of Cu (II), Ni (II), and Co (II) complexes with adipic acid dihydrazide in aqueous and aqueous-ethanol solutions. **Russian journal of general chemistry**, Springer, v. 76, n. 5, p. 757–765, 2006.
- BADEA, G.-I.; RADU, G. L. *Carboxylic acid: key role in life sciences*. [S. l.]: BoD–Books on Demand, 2018.
- BALKANSKI, M.; WALLIS, R.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**, APS, v. 28, n. 4, p. 1928, 1983.
- BHAT, M. N.; DHARMAPRAKASH, S. Growth of nonlinear optical γ -glycine crystals. **Journal of crystal growth**, Elsevier, v. 236, n. 1-3, p. 376–380, 2002.
- BHATT, H. *et al.* Proton transfer aiding phase transitions in oxalic acid dihydrate under pressure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 11, p. 8065–8074, 2016.
- BUSCARINI, A. *et al.* Pimozide and Adipic Acid: A New Multicomponent Crystalline Entity for Improved Pharmaceutical Behavior. **Molecules**, MDPI, v. 29, n. 23, p. 5610, 2024.
- CASTELLAN, A.; BART, J. C. J.; CAVALLARO, S. Industrial production and use of adipic acid. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 237–254, 1991.
- CLARK, S. J. *et al.* First principles methods using CASTEP. **Zeitschrift für kristallographie crystalline materials**, De Gruyter Oldenbourg, v. 220, n. 5-6, p. 567–570, 2005.
- CONSTANTINO, M. G. **Química Orgânica: curso básico universitário**. [S. l.]: Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- CORISH, P.; DAVISON, W. Infrared spectra and crystallinity. Part II. α ω -Dicarboxylic acids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, Royal Society of Chemistry, p. 2431–2436, 1955.
- DE SOUSA, F. *et al.* Pressure-induced phase transitions in palmitic acid: C form. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 43, n. 1, p. 146–152, 2012.
- FORMAN, R. A. *et al.* Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 176, n. 4032, p. 284–285, 1972.
- FREIRE, P. *et al.* Raman spectroscopy of amino acid crystals. **Raman Spectroscopy and Applications**, IntechOpen London, UK, v. 201, p. 171, 2017.
- FUN, H.-K.; CHANTRAPROMMA, S. A triclinic polymorph of hexanedioic acid. **Structure Reports**, International Union of Crystallography, v. 65, n. 3, p. 624–o624, 2009.

- FUN, H.-K.; CHANTRAPROMMA, S.; ONG, L.-H. First order temperature dependent phase transition in a monoclinic polymorph crystal of 1, 6-hexanedioic acid: an interpretation based on the Landau Theory Approach. **Molecules**, MDPI, v. 19, n. 7, p. 10137–10149, 2014.
- GOPALAN, R. S.; KUMARADHAS, P.; KULKARNI, G. Structural phase transition in adipic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 148, n. 1, p. 129–134, 1999.
- HEREDIA, A. *et al.* Nanoscale ferroelectricity in crystalline γ -glycine. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 14, p. 2996–3003, 2012.
- HIROKAWA, S. The crystal structure of adipic acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Oxford University Press, v. 23, n. 3, p. 91–94, 1950.
- HOLANDA, R. O. *et al.* **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, p. 143673, 2025.
- HUNTER, S. *et al.* High-pressure experimental and DFT-D structural studies of the energetic material FOX-7. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 119, n. 5, p. 2322–2334, 2015.
- IITAKA, Y. The crystal structure of γ -glycine. **Physics of the Solid State**, International Union of Crystallography, v. 11, n. 3, p. 225–226, 1958.
- KANG, L. *et al.* High pressure structural investigation of benzoic acid: raman spectroscopy and x-ray diffraction. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 120, n. 27, p. 14758–14766, 2016.
- KLOTZ, S. *et al.* Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. **Journal of Physics D Applied Physics**, IOP Publishing, v. 42, n. 7, p. 075413, 2009.
- KUMAR, G. R. *et al.* Evaluation of NLO susceptibilities for L-threonine amino acid single crystals using anharmonic oscillator model. **Optical materials**, Elsevier, v. 30, n. 9, p. 1405–1409, 2008.
- LEMANOV, V.; POPOV, S.; PANKOVA, G. Piezoelectric properties of crystals of some protein aminoacids and their related compounds. **Physics of the Solid State**, Springer, v. 44, n. 10, p. 1929–1935, 2002.
- LEMANOV, V.; POPOV, S.; PANKOVA, G. Piezoelectricity in protein amino acids. **Physics of the Solid State**, Springer, v. 53, n. 6, p. 1191–1193, 2011.
- LI, G. *et al.* Advances in microbial production of medium-chain dicarboxylic acids for nylon materials. **Reaction Chemistry & Engineering**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 2, p. 221–238, 2020.
- MAC GILLAVRY, C. The crystal structure of adipic acid. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, Wiley Online Library, v. 60, n. 8, p. 605–617, 1941.
- MAHMOUDKHANI, A. H.; LANGER, V. **CCDC 157171 Experimental crystal structure determination**. 2001. Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK. Deposition number 157171.
- MERRILL, L.; BASSETT, W. A. Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies. **Review of Scientific Instruments**, American Institute of Physics, v. 45, n. 2, p. 290–294, 1974.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.

- MOURA, G. M. de *et al.* A DFT study of the effect of hydrostatic pressure on the structure and electronic properties of sarcosine crystal. **Journal of Molecular Modeling**, Springer, v. 30, n. 11, p. 368, 2024.
- MYZ, S. *et al.* Cocrystals of betulin with adipic acid: preparation and thermal behavior. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, v. 147, n. 15, p. 8235–8242, 2022.
- OHKI, H.; NAKAMURA, N.; CHIHARA, H. Phase transition in solid adipic acid. **Journal of the Physical Society of Japan**, The Physical Society of Japan, v. 57, n. 1, p. 382–383, 1988.
- OLIVEIRA, F. V. *et al.* Structural and Vibrational Properties of Phthalic Acid under High Pressure: A Combined Raman Spectroscopic and DFT Study. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, p. 145050, 2025.
- OLIVIER, L. *et al.* Phase transitions in DL-norvaline crystal under high pressure by Raman spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1337, p. 142165, 2025.
- PAIVA, F. *et al.* Infrared and Raman spectroscopy and DFT calculations of DL amino acids: Valine and lysine hydrochloride. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1127, p. 419–426, 2017.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- PFROMMER, B. G. *et al.* Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. **Journal of Computational Physics**, Elsevier, v. 131, n. 1, p. 233–240, 1997.
- POLEN, T.; SPELBERG, M.; BOTT, M. Toward biotechnological production of adipic acid and precursors from biorenewables. **Journal of Biotechnology**, Elsevier, v. 167, n. 2, p. 75–84, 2013.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.
- RUFINO, F. *et al.* In situ Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction studies on maleic acid under high pressure conditions. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 303, p. 123264, 2023.
- SANTOS, C. *et al.* High-pressure study by Raman spectroscopy and DFT calculations of L-tyrosine hydrobromide crystal. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 263, p. 120142, 2021.
- SANTOS, C. *et al.* Elucidating l-tyrosine crystal phase transitions by Raman spectroscopy and ab initio calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 176, p. 111234, 2023.
- TAN, T. T. *et al.* UiO-66 metal organic frameworks with high contents of flexible adipic acid co-linkers. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 58, n. 81, p. 11402–11405, 2022.
- TARAKESHWAR, P.; MANOGARAN, S. Conformations and vibrations of dicarboxylic acids. An ab initio study. **Journal of Molecular Structure THEOCHEM**, Elsevier, v. 362, n. 1, p. 77–99, 1996.

- TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. **Physics Review Letters**, American Physical Society, v. 102, p. 073005, 2009.
- TRIVEDI, J. U. *et al.* Raman spectroscopic study of cinnamyl-1 diphenylmethyl-4 piperazine (Cinnarizine) at high pressure. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1253, p. 132214, 2022.
- VIMALAN, M.; RAMANAND, A.; SAGAYARAJ, P. Synthesis, growth and characterization of l-alaninium oxalate-a novel organic NLO crystal. **Crystal Research and Technology Journal of Experimental and Industrial Crystallography**, Wiley Online Library, v. 42, n. 11, p. 1091–1096, 2007.
- WEI, C. *et al.* First principles study of 2-(acetoxy group) benzoic acid under different extremely high-pressure environments. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1296, p. 136923, 2024.
- YAN, T. *et al.* Pressure-induced phase transition in NHO hydrogen-bonded crystalline malonamide. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 36, p. 22105–22111, 2017.
- YU, J.-L. *et al.* Direct biosynthesis of adipic acid from a synthetic pathway in recombinant *Escherichia coli*. **Biotechnology and bioengineering**, Wiley Online Library, v. 111, n. 12, p. 2580–2586, 2014.

APÊNDICE A - EVOLUÇÃO DA BANDA DE EMISSÃO DO RUBI

Figura 29: Evolução da banda de emissão do rubi em valores absolutos em função do aumento da pressão no primeiro experimento do ácido adípico sob altas pressões.

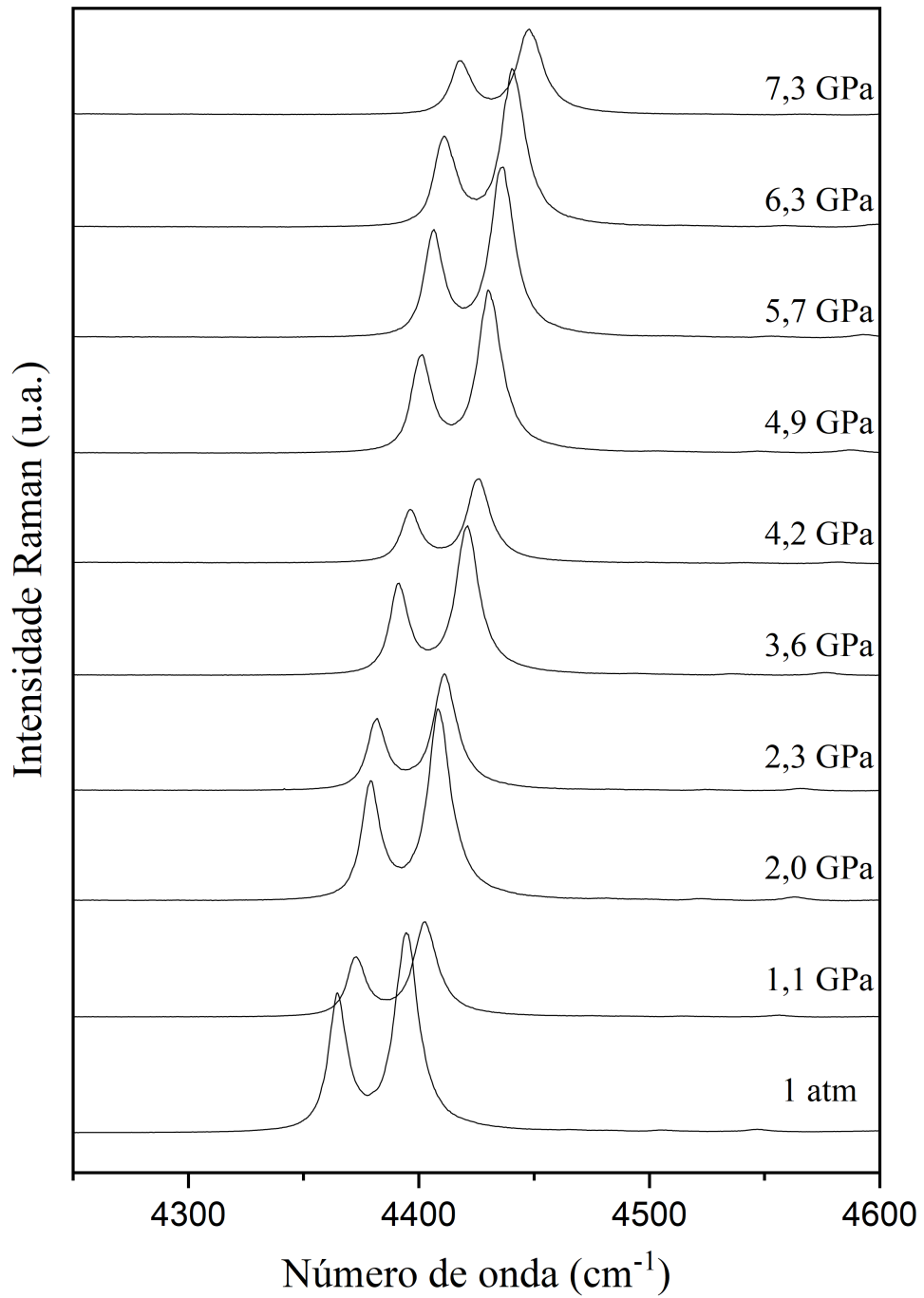
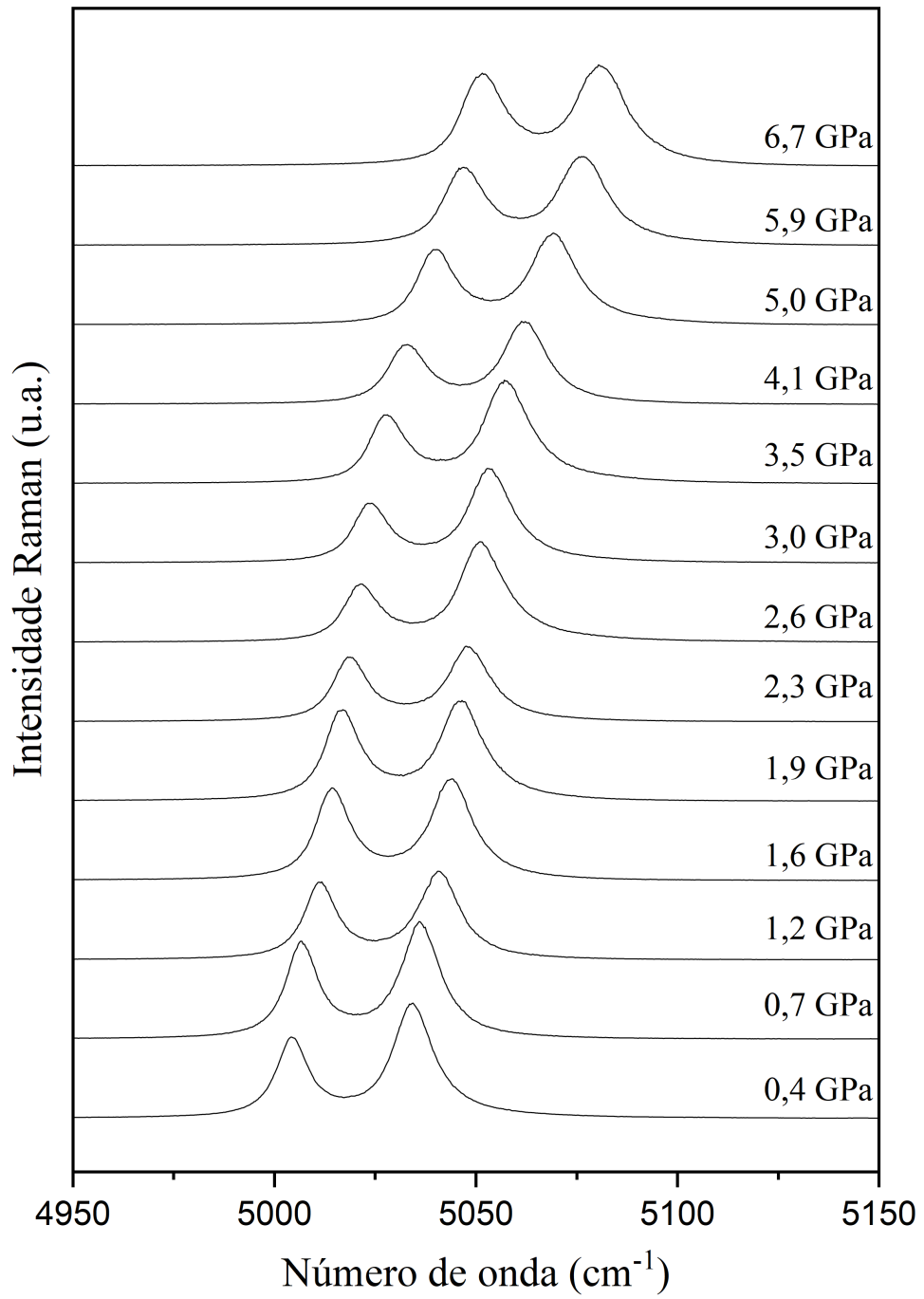


Figura 30: Evolução da banda de emissão do rubi em valores absolutos em função do aumento da pressão no segundo experimento do ácido adípico sob altas pressões.



**APÊNDICE B – ÂNGULOS DE LIGAÇÕES OBTIDOS A PARTIR DOS REFINAMENTOS DOS
DIFRATOGRAMAS EM BAIXAS TEMPERATURAS**

Tabela 8: Parametros de qualidade de refinamento Rietveld para o refriamento.

Temperatura (K)	R_e	R_{wp}	GoF
300	3,76	7,83	2,08
280	7,84	3,78	2,15
270	8,07	3,78	2,13
260	8,17	3,78	2,16
250	8,33	3,78	2,20
240	8,60	3,79	2,27
230	8,76	3,79	2,34
220	8,87	3,79	2,34
210	8,85	3,80	2,33
200	8,91	3,80	2,35
190	9,07	3,80	2,38
180	9,30	3,80	2,44
170	9,47	3,81	2,49
160	9,58	3,81	2,52
150	9,70	3,81	2,63
140	10,05	3,81	2,63
135	10,02	3,81	2,63
130	9,29	3,76	2,97
125	8,83	3,76	2,34
120	8,82	3,77	2,35
110	8,99	3,77	2,38
100	8,88	3,72	2,35
90	8,72	3,78	2,31
80	8,61	3,77	2,28
70	8,58	3,78	2,27
60	9,12	3,78	2,41
50	9,78	3,78	2,43
40	9,59	3,79	2,53
30	9,37	3,80	2,47
20	9,43	3,80	2,49
12	9,52	3,80	2,51

Tabela 9: Parametros de qualidade de refinamento Rietveld para o reaquecimento

Temperatura (K)	R_e	R_{wp}	GoF
12	9,52	3,80	2,51
20	9,64	3,80	2,54
30	9,42	3,80	2,48
40	9,64	3,80	2,54
50	9,50	3,79	2,50
60	9,16	3,79	2,42
70	9,19	3,79	2,42
80	8,75	3,78	2,31
90	9,40	3,77	2,49
100	9,28	3,77	2,46
110	8,59	3,76	2,28
120	8,60	3,76	2,29
125	9,26	3,75	2,47
130	9,52	3,76	2,53
135	9,98	3,81	2,62
140	9,93	3,81	2,61
150	9,74	3,80	2,56
160	9,46	3,80	2,49
170	9,53	3,80	2,51
180	8,92	3,80	2,35
190	8,81	3,80	2,32
200	8,64	3,79	2,28
210	8,85	3,79	2,34
220	8,51	3,79	2,25
230	8,62	3,78	2,28
240	8,55	3,78	2,26
250	8,18	3,75	2,16
260	8,21	3,77	2,18
270	8,07	3,77	2,14
280	7,92	3,77	2,10
300	7,84	3,76	2,08

APÊNDICE C – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO ÁCIDO ADÍPICO ANTES E DEPOIS DO RESFRIAMENTO

Tabela 10: Comparação dos ângulos de ligação da molécula nas condições inicial (θ_i) e após o resfriamento (θ_f), bem como suas respectivas variações.

Átomos			θ_i	θ_f	$\theta_f - \theta_i$
C1	O2	H5	111,45	115,47	4,02
O1	C1	O2	120,89	114,69	-6,2
O1	C1	C3	121,79	126,97	5,18
O2	C1	C3	117,3	118,33	1,03
C3	C2	H1	106,98	108,77	1,79
C3	C2	H2	106,61	106,08	-0,53
C3	C2	C2	109,97	107,16	-2,81
H1	C2	H2	109,78	111,94	2,16
H1	C2	C2	112,54	113,17	0,63
H2	C2	C2	110,71	109,36	-1,35
C1	C3	C2	116,31	112,16	-4,15
C1	C3	H3	106,16	105,49	-0,67
C1	C3	H4	106,73	108,59	1,86
C2	C3	H3	110,98	110,07	-0,91
C2	C3	H4	110,67	112,67	2
H3	C3	H4	105,29	107,51	2,22
C1	O2	H5	111,45	115,47	4,02
O1	C1	O2	120,89	114,69	-6,2
O1	C1	C3	121,79	126,97	5,18
O2	C1	C3	117,3	118,33	1,03
C2	C2	C3	109,97	107,16	-2,81
C2	C2	H1	112,54	113,17	0,63
C2	C2	H2	110,71	109,36	-1,35
C3	C2	H1	106,98	108,77	1,79
C3	C2	H2	106,61	106,08	-0,53
H1	C2	H2	109,78	111,94	2,16
C1	C3	C2	116,31	112,16	-4,15
C1	C3	H3	106,16	105,49	-0,67
C1	C3	H4	106,73	108,59	1,86
C2	C3	H3	110,98	110,07	-0,91
C2	C3	H4	110,67	112,67	2
H3	C3	H4	105,29	107,51	2,22